



# Microstructure autour de l'ion Tm observée par corrélation angulaire perturbée

Roger Haroutunian

## ► To cite this version:

Roger Haroutunian. Microstructure autour de l'ion Tm observée par corrélation angulaire perturbée. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Claude Bernard - Lyon I, 1972. Français. NNT: . tel-00751949

**HAL Id: tel-00751949**

**<https://theses.hal.science/tel-00751949>**

Submitted on 14 Nov 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 131

Année 1972

# T H E S E

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD DE LYON

pour obtenir

le DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3<sup>e</sup> Cycle) DE PHYSIQUE  
(Physique Nucléaire)

par

**Roger HAROUTUNIAN**

---

MICROSTRUCTURE AUTOUR DE L'ION  $Tm$  OBSERVEE  
PAR CORRELATION ANGULAIRE PERTURBEE

Soutenue le 20 Avril 1972

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. A. Sarazin      Président

I. Berkes	}	Examineurs
R. Armbruster		
R. Pauthenet		
G. Marest		



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD de LYON

Président :	J. BOIDIN, Professeur
1er Vice-Président :	R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé
2ème Vice-Président :	P. PONCET, Maître-Assistant
3ème Vice-Président :	D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>Unités</u>	<u>Directeurs</u>
U.E.R. Médicale Grange-Blanche	D. GERMAIN, Professeur
U.E.R. Médicale Alexis-Carrel	R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. Médicale Lyon-Nord	A. BERTOYE, Professeur
U.E.R. Médicale Lyon-Sud-Ouest	L. TOLOT, Professeur
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	P. MOUNIER-KUHN, Professeur
U.E.R. de Biologie Humaine	J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
Institut Régional d'Education Physique et Sportive	J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. DUFAY, Professeur
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Mlle D. GAUTHERON, Professeur
U.E.R. des Sciences de la Nature	L. DAVID, Professeur
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	J. CHANEL, Professeur
U.E.R. de Physique Nucléaire	A. SARAZIN, Professeur
Institut Universitaire de Technologie-I	L. FEUVRAIS, Professeur
Institut Universitaire de Technologie-II	J. GALLET
Observatoire	J.H. BIGAY, Professeur

Secrétaire Général :	P. IZAUTE
----------------------	-----------



A MES PARENTS



Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur A. SARAZIN, Directeur de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon pour le soutien moral et les marques de confiance qu'il m'a témoignées en maintes occasions.

Je veux dire aussi ma reconnaissance à Monsieur le Professeur I. BERKES pour m'avoir dirigé dans ce travail et dont l'autorité scientifique a guidé mes premiers pas de chercheur.

Que Monsieur le Professeur R. ARMBRUSTER, Directeur du Laboratoire de Physique Nucléaire et de Physique des Accélérateurs du C. N. R. S. de Strasbourg, mon parrain au CNRS, trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'attention bienveillante qu'il a manifestée pour mes activités.

Je remercie très vivement, Monsieur le Professeur R. PAUTHENET, Directeur du Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses du CNRS de Grenoble pour avoir suscité une partie de cette thèse et dont les conseils, riches en enseignements, m'ont été fort utiles.

Monsieur G. MAREST, Maître de Conférences, sait déjà le plaisir qu'il m'a fait en m'associant à une partie de ses travaux. Son soutien intellectuel et amical ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.

Je ne saurais oublier les discussions fructueuses avec Monsieur le Professeur J. FRIEDEL, Directeur du Service de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay, Monsieur D. FONTAINE, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon et Monsieur D. SPANJAARD d'Orsay.

Il m'est agréable de citer mes camarades R. BERAUD, J. DANIÈRE, G. LHERSONNEAU, Mme M. MEYER-LEVY, R. ROUGNY et A. TRONCY pour leur collaboration, leur esprit d'équipe et l'ambiance amicale qu'ils ont créée.



Je remercie également :

Monsieur S. MORIER, dont l'assistance et les réalisations électroniques m'ont évité plusieurs nuits "blanches",

Monsieur L. VIDAL, Ingénieur-Chimiste, pour la préparation de nos sources,

Monsieur R. LEMAIRE, du C. N. R. S. de Grenoble,

Messieurs H. BERNAS, J. OBERT et D. SPANJAARD pour la réalisation d'échantillons,

le Personnel de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon et en particulier Mme M. JOOS du Centre de Calcul et Mlle J. ROCHE du Service de Documentation, pour leur patience et leur gentillesse.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements, la Direction des Recherches et Moyens Essais (D. R. M. E.) pour l'aide matérielle accordée à notre laboratoire.

## INTRODUCTION

La mesure de la perturbation de la corrélation angulaire de deux rayonnements gamma d'une cascade nucléaire,  $I_1^{\pi_1}(\gamma_1) I_i^{\pi_j}(\gamma_2) I_2^{\pi_2}$ , permet d'atteindre la valeur de l'intensité de l'interaction hyperfine agissant sur le noyau dans l'état intermédiaire de spin  $I_i^{\pi_j}$ . En tant que produit de deux facteurs, l'un d'origine nucléaire, l'autre atomique ou extra-atomique, cette énergie d'interaction contient des informations sur le milieu dans lequel est plongé l'atome. Ainsi, pouvons-nous déterminer des valeurs de champs hyperfins, de moments magnétiques ioniques, de champs d'échange, de gradients de champs électriques, de temps de relaxation électronique, etc... Il faut toutefois souligner que le nombre et la nature des paramètres qui interviennent, rendent rapidement les calculs inextricables dans le cas de structures complexes. Néanmoins, la méthode des corrélations angulaires perturbées permet d'observer directement l'influence des propriétés magnétiques et cristallines de la microstructure autour d'un ion d'impureté en concentration même très faible dans une matrice solide.

Dans la première partie de ce travail nous nous bornons à quelques rappels sur l'origine et le comportement dans la matière condensée des champs magnétiques hyperfins. La seconde partie décrit des mesures de corrélations angulaires que nous avons réalisées sur le noyau de  $^{169}\text{Tm}$  dans des composés dilués d'ytterbium dans de l'argent et dans un grenat fer - ytterbium. Les résultats obtenus intéressent la microstructure du solide autour du noyau radioactif utilisé comme sonde et soulignent les possibilités de la méthode des corrélations angulaires perturbées dans ce domaine.

## CHAPITRE I

ORIGINE DES CHAMPS MAGNETIQUES HYPERFINSI. INTRODUCTION

Les électrons d'un atome ou d'un ion sont décrits par des fonctions d'onde qui définissent en tout point de l'espace les densités de charges, de courant et de spin électroniques. Les interactions entre les champs magnétiques ou les gradients de champs électriques créés par ces distributions et les moments dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique déterminent la structure hyperfine de l'atome ou de l'ion.

On peut atteindre par un calcul élémentaire les expressions des champs magnétiques hyperfins en utilisant les lois de la magnétostatique. C'est ce que nous exposons dans ce chapitre pour l'ion libre paramagnétique. Sans juger de la rigueur ou de la validité de cette méthode, elle illustre l'obtention de ces champs et fournit un support à la compréhension d'expressions qui bien souvent, de prime abord, gardent le secret de leurs origines.

Nous nous intéresserons seulement aux champs hyperfins magnétiques, ceux-ci étant la source prédominante des perturbations que nous rencontrerons dans la partie expérimentale. Le plan de ce chapitre est largement inspiré de B. Bleaney<sup>(1)</sup>. Les deux paragraphes suivants décrivent les deux composantes du champ magnétique régnant à l'endroit du noyau :

- la composante orbitale, générée par les moments magnétiques associés aux moments cinétiques orbitaux  $\vec{L}$  des électrons,
- la composante spinorielle, produite par les moments associés à leurs spins intrinsèques  $\vec{s}$ .

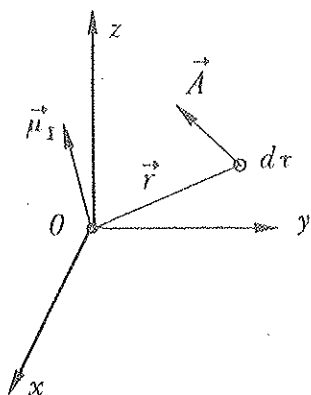
II. EXPRESSION DE LA COMPOSANTE ORBITALE.

Figure 1 - Le noyau ponctuel est caractérisé par son moment dipolaire  $\mu_I$ .

Le potentiel vecteur d'induction magnétique  $\vec{A}$  induit au point  $\vec{r}$  de l'espace (figure 1) par un noyau supposé ponctuel, placé à l'origine des coordonnées et doué d'un moment magnétique  $\vec{\mu}_I$  s'exprime par :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\vec{\mu}_I \wedge \vec{r}}{r^3} \quad (1)$$

$\mu_0$  étant la perméabilité du vide.

L'énergie d'interaction entre le champ qui dérive de ce potentiel et le moment magnétique associé au mouvement orbital du  $k^{\text{ème}}$  électron s'écrit :

$$W_k = - \int_V \vec{A}(\vec{r}_k) \cdot \vec{J}(\vec{r}_k) d\tau \quad (2)$$

où  $\vec{J}(\vec{r}_k)$  représente la densité de courant au point  $\vec{r}_k$ , due au mouvement orbital de l'électron. Le domaine  $v$  d'intégration s'étend sur tout l'espace où  $\vec{J}(\vec{r}_k)$  est non nulle. Remarquons que  $\vec{J}(\vec{r}_k) d\tau = \vec{v}(\vec{r}_k) dq_k$  et que  $m_o [\vec{r}_k \wedge \vec{v}(\vec{r}_k)]$  n'est autre que le moment cinétique de l'élément de charge  $dq_k$ , de masse  $m_o$ . Si  $m_o$  est la masse de l'électron, la quantité  $[dq_k/(-e)]$  représente la probabilité de trouver le  $k^{\text{ème}}$  électron du cortège au point  $\vec{r}_k$  de l'espace. Appliquons maintenant la relation d'équivalence :  $m_o [\vec{r}_k \wedge \vec{v}(\vec{r}_k)] = \vec{\ell}_k \hbar$  ; il vient pour l'expression de  $W_k$  :

$$W_k = \frac{\mu_o}{4\pi} \cdot 2 \left( \frac{e\hbar}{2m_o} \right) (\vec{\mu}_I \cdot \vec{\ell}_k) \int_V \frac{dq_k}{4\pi r_k^3} \quad (3)$$

Compte-tenu de la remarque précédente, l'intégrale peut encore s'écrire :

$$\int_V \Psi^*(\vec{r}_k, \vec{s}) \frac{1}{r_k^3} \Psi(\vec{r}_k, \vec{s}) d\tau = \langle r_k^{-3} \rangle \quad (4)$$

Ceci est la valeur moyenne de l'opérateur  $1/r^3$  prise sur la fonction d'onde totale  $\Psi(\vec{r}_k, \vec{s})$  de l'électron considéré. L'énergie d'interaction peut également s'écrire :

$$W_k = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_k \quad (5)$$

où  $\vec{B}_k$  est le champ d'induction magnétique orbital créé à l'endroit du noyau par le  $k^{\text{ème}}$  électron du cortège électronique. En faisant l'hypothèse que tous les électrons d'une même couche  $(n, \ell)$ , ont la même valeur de  $\langle r^{-3} \rangle$  que nous indiquerons par  $\langle n, \ell \rangle$ , nous en déduisons la contribution au champ hyperfin magnétique d'une telle couche :

$$\vec{B}_{n, \ell} = -\frac{\mu_o}{4\pi} 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle_{n, \ell} \sum_i \vec{\ell}_i \quad (6)$$

la sommation étant étendue à tous les électrons présents dans la couche. La quantité  $\mu_B = e\hbar/2m_o$  est le magnéton de Bohr.

Le champ magnétique hyperfin total sera donné par la somme des contributions élémentaires (6) :

$$\vec{B}_{\text{total}} = \sum_{n, \ell} \vec{B}_{n, \ell} \quad (7)$$

En général, seules quelques couches interviennent dans la sommation (7) ; en effet, on peut remarquer que l'expression (6) s'annule dans deux cas :

- lorsque la couche  $(n, \ell)$  est pleine,
- lorsqu'elle est à moitié pleine.

Ceci est une conséquence de la loi de Hund qui régit l'ordre de remplissage des sous-états magnétiques  $m_\ell$  (nombre quantique magnétique). Dans ces deux cas, les moments magnétiques élémentaires produits par chacune des boucles de courant associées à chaque électron, s'annulent deux à deux puisqu'alors chaque valeur de  $m_\ell$  est occupée, soit par deux électrons, soit par un électron célibataire.

Soulignons, à l'aide de cette remarque, qu'une couche  $s(\ell = 0)$  a une contribution nulle au moment magnétique orbital, puisqu'elle ne peut être que pleine ou à moitié pleine seulement.

Tous les ions, à l'exception des ions lourds, obéissent au mode de couplage L-S de Russel-Saunders. Soit donc un ion ayant pour moment cinétique orbital total  $\vec{L}$  de (6) et (7) nous déduirons la composante orbitale du champ magnétique régnant à l'endroit du noyau ; elle est donnée par :

$$\vec{B}_L = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \vec{L} \quad (8)$$

Le coefficient  $\langle r^{-3} \rangle$  caractérise la couche incomplète de l'ion considéré.

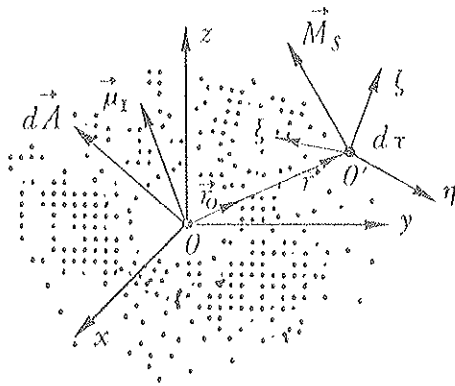
### III. EXPRESSION DE LA COMPOSANTE SPINORIELLE.

Nous caractériserons les moments magnétiques associés aux spins des électrons par une distribution spatiale continue de densité de magnétisation, dite de spin  $\vec{M}_s(\vec{r})$ . Au magnétisme spinoriel est donc substitué une "matière aimantée" équivalente.

Il nous faut distinguer ici deux cas, selon que le noyau est extérieur ou plongé dans cette matière aimantée. Nous calculerons d'abord le champ hyperfin dû aux électrons ayant une probabilité négligeable de se trouver à l'endroit du noyau ; c'est le cas des électrons des couches  $\ell \neq 0$ . Ensuite, nous considérerons les électrons pour lesquels cette probabilité est importante.

#### 1/ Cas des couches $\ell \neq 0$

Le noyau est extérieur à la matière aimantée équivalente à la distribution des moments de spin (figure 2). L'élément de volume  $d\tau$  dont la densité d'aimantation est  $\vec{M}_s$ ,



produit un potentiel vecteur élémentaire  $d\vec{A}$  à l'endroit du noyau, supposé ponctuel et, placé à l'origine du système de coordonnées (Oxyz). Dans la suite les calculs sont effectués dans le référentiel  $(O'\xi\eta\zeta)$  lié à l'élément de volume  $d\tau$ .

Nous avons donc :

$$d\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\text{Rot}} \left( \frac{\vec{M}_s}{r} \right) d\tau \quad (9)$$

qui induit un champ d'induction magnétique élémentaire :

$$d\vec{B}_s = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\text{Rot}} \left[ \vec{\text{Rot}} \left( \frac{\vec{M}_s}{r} \right) \right] d\tau \quad (10)$$

Figure 2 - Le noyau est extérieur à la matière aimantée dont la distribution est représentée par le nuage de pointillés.

Utilisons les relations de transformations de la géométrie vectorielle, il vient :

$$d\vec{B}_s = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \vec{\text{Grad}} \left[ \text{Div} \left( \frac{\vec{M}_s}{r} \right) \right] - \vec{\Delta}_\xi \left( \frac{\vec{M}_s}{r} \right) \right\} d\tau \quad (11)$$

$$d\vec{B}_s = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \vec{\text{Grad}} \left[ \vec{M}_s \cdot \vec{\text{Grad}} \left( \frac{1}{r} \right) + \frac{1}{r} \text{Div} (\vec{M}_s) \right] - \vec{\Delta}_\xi \left( \frac{\vec{M}_s}{r} \right) \right\} d\tau \quad (12)$$

$\vec{\Delta}_\xi$  est le laplacien vectoriel calculé dans le référentiel  $(O'\xi\eta\zeta)$ . Nous avons d'autre part :

$$\text{Div}(\vec{M}_s) = 0$$

$$\text{et} \quad \vec{\Delta}_s\left(\frac{\vec{M}_s}{r}\right) = \vec{M}_s \Delta_s\left(\frac{1}{r}\right)$$

car  $\vec{M}_s$  est lié au point  $O'$ , et  $\vec{\text{Grad}}(1/r) = -\frac{\vec{r}}{r^3}$ .

Il reste alors :

$$\vec{dB}_s = -\frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\text{Grad}}\left(\vec{M}_s \cdot \frac{\vec{r}}{r^3}\right) d\tau \quad (13)$$

$$\vec{dB}_s = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{M}_s - 3(\vec{M}_s \cdot \frac{\vec{r}}{r}) \frac{\vec{r}}{r}}{r^3} d\tau \quad (14)$$

où  $\frac{\vec{r}}{r}$  est le vecteur unitaire de la direction  $\vec{r}$ .

En effectuant l'intégration dans tout le volume contenant cette distribution d'aimantation, on obtient le champ d'induction magnétique total créé à l'origine par cette distribution. Il nous reste à présent à relier le vecteur densité d'aimantation  $\vec{M}_s$  au spin électronique. La valeur de ce vecteur au point  $\vec{r}$  n'est autre que la valeur moyenne du moment magnétique intrinsèque en ce point. Si nous sommes en présence de plusieurs électrons il faut considérer la résultante des moments de spin et écrire :

$$\vec{M}_s(\vec{r}) = -g_s \mu_B \sum_i \vec{s}_i \cdot \rho_i(\vec{r}) \quad (15)$$

où  $g_s$  représente le facteur de Landé du mouvement intrinsèque de l'électron, le signe (-) tenant compte du fait que le moment magnétique associé au spin est opposé à ce dernier ;  $\vec{s}_i$  est le spin du  $i^{\text{ème}}$  électron. Quant à la quantité  $\rho_i(\vec{r})$  qui représente la probabilité de trouver le  $i^{\text{ème}}$  électron en  $\vec{r}$ , multipliée par  $d\tau$ , elle donnera la probabilité de présence de cet électron dans ce volume infinitésimal. Ce terme, divisé par  $r^3$  et intégré sur tout l'espace, fournira un facteur de la forme  $\langle r^{-3} \rangle$  identique à celui que nous avons introduit dans (4).

Compte-tenu de (15) et des remarques précédentes, nous déduisons de (14) l'expression du champ hyperfin d'origine spinorielle :

$$\vec{B}_s = -\frac{\mu_0}{4\pi} \cdot g_s \mu_B \sum_i \langle r^{-3} \rangle_i \left[ \vec{s}_i - 3(\vec{s}_i \cdot \frac{\vec{r}}{r}) \frac{\vec{r}}{r} \right] \quad (16)$$

la sommation sur  $i$  s'étendant à tous les électrons présents.

Pour les ions obéissant aux règles de couplage L-S,  $\vec{B}_s$  est donné par une relation identique à (16), mais dans laquelle le signe  $\sum$  et les indices  $i$  sont supprimés,  $\vec{s}_i$  étant remplacé par  $\vec{S}$ , spin total.

Dans les cours de magnétostatique élémentaire, on montre que le champ à l'intérieur d'une sphère magnétique creuse (tore de révolution) uniformément aimanté est nul. Il en résulte que la contribution à  $\vec{B}_s$  s'annule pour :

- une couche électronique pleine, car tous les états sont occupés par deux électrons de spins "haut" et "bas" ce qui assure une densité d'aimantation uniformément nulle,
- une couche électronique à moitié pleine, en conséquence de la loi de Hund qui prédit que chaque sous-état magnétique  $m_\ell$  est occupé par un électron seulement, tous ces électrons ayant la même projection de spin. Dans ces conditions, la symétrie sphérique d'aimantation est réalisée.

En particulier une couche  $s$  n'aura aucune contribution au champ hyperfin due à la distribution de spin à l'extérieur du noyau.

## 2/ Cas des couches s

La seule contribution au champ hyperfin des électrons s est due à la présence d'une distribution de moments magnétiques de spin dans le volume du noyau (figure 3). Ce terme est généralement appelé "terme de contact" ou de "Fermi". Le problème est de calculer le champ au centre d'une sphère représentant le noyau, sachant que la densité d'aimantation y est non nulle. Nous appellerons  $\vec{M}_0$  cette densité et la supposons constante dans tout le volume du noyau.

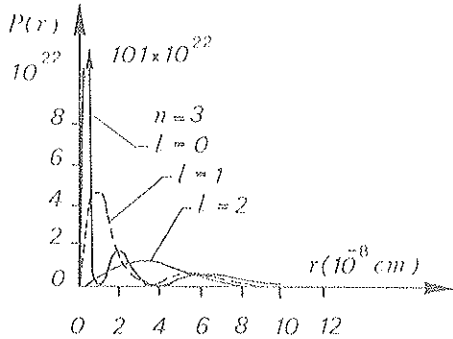


Figure 3

Exemple de distribution de probabilité de présence radiale des électrons de la couche (3, l)

Appelons  $\vec{B}_f$  le champ à calculer. Il s'écrit :

$$\vec{B}_f = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}_0) \quad (17)$$

où  $\vec{H}$  est le vecteur excitation magnétique. Afin de le calculer, imaginons dans le noyau, une cavité infiniment petite nous permettant de négliger l'action des dipôles ainsi éliminés (figure 4).

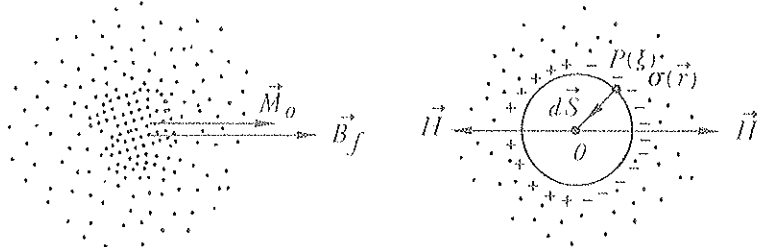


Figure 4 - Les points représentent la densité de magnétisation de spin. La cavité est réalisée dans le volume du noyau.

Nous aurons au centre de cette sphère, un champ d'induction magnétique égal à :

$$\vec{B}' = \mu_0 (\vec{H} + \vec{H}') \quad (18)$$

$\vec{H}'$  étant le champ dû à l'action des charges magnétiques fictives apparues à la surface de la sphère intérieure et dont la densité superficielle de magnétisation au point  $P(r, \theta, \varphi)$  s'écrit :  $\sigma(\vec{r}) = \vec{M}_0 \cdot \vec{dS}$ ,  $\vec{dS}$  représentant vectoriellement l'élément de surface infinitésimal de centre P.

On démontre aisément que :

$$\vec{H}' = \frac{\vec{M}_0}{3} \quad (19)$$

D'autre part, le champ  $\vec{B}'$  peut être considéré comme engendré par le potentiel vecteur  $\vec{A}'$  dont l'expression est :

$$\vec{A}' = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \text{rot} \left( \frac{\vec{M}}{r} \right) \cdot d\tau = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint_S \frac{\vec{M}}{r} \wedge \vec{dS} \quad (20)$$

les domaines  $V$  et  $S$  étant respectivement le volume de la sphère intérieure et la surface la délimitant. Dans (20) l'égalité des deux intégrales traduit le théorème d'Ostrogradsky pour le rotationnel. La densité d'aimantation  $\vec{M}$  dépend du point d'intégration. Ici  $\vec{A}'$  sera nul puisque  $\vec{M} = \vec{M}_0$  sur toute la surface limitant la matière aimantée, annulant ainsi l'intégrale de surface dans (20). Ce qui implique :

$$\vec{B}' = 0 \quad \vec{H} = -\vec{H}'$$

En substituant dans (17), il vient :

$$\vec{B}_f = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \vec{M}_0 \quad (21)$$

Appelons  $[\psi_s(0)]^2$  la probabilité de présence de l'électron à l'endroit du noyau et, en écrivant :

$$\vec{M}_0 = -g_s \mu_B \vec{s} [\psi_s(0)]^2 \quad (22)$$

on obtient finalement :

$$\vec{B}_f = -\frac{\mu_0}{4\pi} g_s \mu_B \frac{8\pi}{3} \vec{s} [\psi_s(0)]^2 \quad (23)$$

C'est l'expression du champ hyperfin produit par un électron d'une couche  $s$  ; évidemment, si la couche en question est pleine, ce champ sera nul.

#### IV. CONCLUSIONS ET REMARQUES

L'expression du champ magnétique hyperfin de l'ion libre est donnée par la somme des contributions (8) et (16) ou (23) précédemment calculées. En supposant le couplage  $L-S$  valide, on peut écrire :

$$\vec{B}_{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B \left\{ 2 \langle r^{-3} \rangle \vec{L} + g_s \langle r^{-3} \rangle [\vec{S} - 3(\vec{S} \cdot \vec{r}_0) \vec{r}_0] + g_s \frac{8\pi}{3} [\psi_s(0)]^2 \vec{S} \delta_{l,0} \right\} \quad (24)$$

où  $\delta$  est le symbole de Dirac.

Ce résultat suppose cependant que :

- les effets diamagnétiques des couches fermées et les effets relativistes sont négligeables,
- le noyau est ponctuel.

Comme Bleaney, nous inclurons dans le paramètre  $\langle r^{-3} \rangle$  les corrections dues aux effets diamagnétique et relativiste ainsi que l'écart par rapport à 2 de  $g_s$  ( $= 2.0023$ ). On définit donc trois nouveaux paramètres :  $\langle r_l^{-3} \rangle$ ,  $\langle r_s^{-3} \rangle$  et  $\langle r_c^{-3} \rangle$ . L'expression (24) devient alors :

$$\vec{B}_{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2 \mu_B \left\{ \langle r_l^{-3} \rangle \vec{L} + \langle r_s^{-3} \rangle [\vec{S} - 3(\vec{S} \cdot \vec{r}_0) \vec{r}_0] + \delta_{l,0} \langle r_c^{-3} \rangle \vec{S} \right\} \quad (25)$$

Ces corrections sont en général très faibles, sauf l'effet relativiste qui peut devenir important pour les électrons  $s$ .

Supposer le noyau ponctuel et ne considérer que le moment dipolaire  $\vec{\mu}_I$  revient à faire l'hypothèse que la distribution du magnétisme nucléaire a une symétrie sphérique. Une déviation par rapport à cette symétrie traduirait l'existence d'une transition octupolaire  $M3$  du niveau nucléaire. Or de telles transitions sont très rarement observées, ce qui justifie l'hypothèse.



Une conséquence plus importante du volume fini du noyau concerne le terme de contact. En effet, la valeur de la densité de probabilité de présence de l'électron dans le noyau a été écrite comme  $\left[\psi_s(0)\right]^2$  et supposée constante, alors qu'il faudrait considérer la distribution de cette valeur dans le volume nucléaire. Bleaney inclut cette correction dans  $\langle r_c^{-3} \rangle$ . Un tel effet est mis en évidence par la mesure de l'anomalie hyperfine.

Nous terminerons ce chapitre en donnant l'expression de  $\vec{B}_{hf}$  en fonction du moment cinétique total. On montre que (25) peut se mettre sous la forme :

$$\vec{B}_{hf} = - \frac{A}{g_I \mu_N} \vec{J} \quad (26)$$

où  $\mu_N$  est le magnéton nucléaire et A et  $g_I$  sont respectivement la constante de structure hyperfine et le facteur gyromagnétique du niveau de spin I du noyau sur lequel s'exerce ce champ. Pour une couche  $\ell \neq 0$  et dans les conditions de validité du couplage L-S on peut écrire :

$$\frac{A}{g_I \mu_N} = \frac{\mu_o}{4\pi} 2 \mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle J \parallel N \parallel J \rangle \quad (27)$$

avec :

$$\langle J \parallel N \parallel J \rangle = \frac{1}{J(J+1)} \left\{ [(\vec{L}, \vec{S})] + \xi [L(L+1)(\vec{S}-\vec{J}) - 3(\vec{L}, \vec{S})(\vec{L}, \vec{J})] \right\}$$

et :

$$\xi = \frac{2\ell+1 - 4S}{S(2\ell-1)(2\ell+3)(2L-1)}$$

Pour une couche  $\ell = 0$ , on écrira de même :

$$\vec{B}_{hf} = - \frac{A'}{g_I \mu_N} \vec{S} \quad (28)$$

où  $A'$  se déduit de (26)

$$\frac{A'}{g_I \mu_N} = \frac{\mu_o}{4\pi} 2 \mu_B \langle r_c^{-3} \rangle \quad (29)$$

Enfin si nous écrivons le moment magnétique de l'ion libre :

$$\vec{\mu}_{ion} = - g_J \mu_B \vec{J} \quad (30)$$

l'expression (26) devient :

$$\vec{B}_{hf} = + \frac{A}{g_I \mu_N \mu_B g_J} \vec{\mu}_{ion} \quad (31)$$

ce qui traduit la proportionnalité du champ magnétique hyperfin et du moment magnétique de l'ion libre.

## CHAPITRE II

CHAMP MAGNETIQUE HYPERFIN DANS UN SOLIDEI. INTRODUCTION

Dans la matière condensée nous devons attendre des interactions ion-solide une modification du comportement magnétique de l'ion par rapport à l'état libre. Les propriétés cristallographiques et magnétiques du milieu environnant sont déterminantes pour décrire les composantes statique et fluctuante du champ hyperfin. Non seulement l'intensité de sa partie électronique peut être affectée, mais encore d'autres contributions peuvent apparaître.

Il est hors de sujet de vouloir décrire ici tous les mécanismes susceptibles d'agir sur l'ion plongé dans un solide. Ils dépendent du nombre, de la position et de la nature des ions voisins ainsi que de paramètres comme la température, la concentration en ions paramagnétiques, les traitements préalables de l'échantillon, la pression, etc... Dans les deux paragraphes qui suivent, nous nous bornons à préciser les définitions des champs statiques et fluctuants. L'importance de ces termes réside dans le fait que ces deux grandeurs nécessitent deux analyses différentes quand aux calculs des perturbations de corrélations angulaires qu'elles provoquent. Nous aurons, au passage, l'occasion de souligner l'aspect magnétique de quelques-uns des processus d'interaction ion-solide.

II. CHAMP STATIQUE.

L'évolution dans le temps du moment cinétique total  $\vec{J}$ , dont la projection  $m_J$  sur un axe de quantification quelconque  $\vec{Oz}$  est comprise entre les valeurs  $-J$  et  $+J$ , imprime au moment magnétique ionique et au champ hyperfin (26) le même mouvement angulaire.

On appelle champ statique, la valeur moyenne dans le temps de la projection de  $\vec{B}_{hf}$  sur  $\vec{Oz}$ .

Si l'environnement d'une impureté paramagnétique très diluée ne possède aucun axe privilégié, le champ statique hyperfin sera évidemment nul. Par contre, une direction préférentielle, c'est-à-dire non équivalente à toute autre choisie arbitrairement, supportera éventuellement la composante statique.

Un tel axe peut être celui d'un champ magnétique extérieur ou d'un champ électrique cristallin créé par les charges du réseau.

Nous distinguerons quatre sources principales de champs contribuant à la composante statique. Ce sont :

- le champ hyperfin électronique,
- le champ extérieur éventuellement appliqué à l'échantillon,
- le champ d'échange moléculaire,
- le champ de polarisation des couches complètes,

1/ Contribution électronique

Soit un ion possédant une couche  $(n, \ell)$  incomplète. Le couplage des moments cinétiques orbitaux et de spin des électrons présents dans cette couche donne naissance à une série de termes spectraux caractérisés par  $(L, S)$ .

Chacun d'eux engendre à son tour, un ensemble de multiplets décrits par les valeurs de  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

L'état fondamental de l'ion est donné par les règles de Hund :

- le terme spectral le plus bas est obtenu en couplant les électrons à  $L$  et  $S$  maximum,
- le multiplet fondamental a pour valeur  $J = L - S$  si la couche est moins qu'à moitié pleine, et  $J = L + S$  si elle est plus qu'à moitié occupée.

L'expression (26) donne effectivement le module et la direction du champ magnétique hyperfin  $\vec{B}_{hf}(J)$  régnant à l'endroit du noyau. Or, l'état fondamental de l'ion libre soumis à aucune source de champ extérieur étant  $2J+1$  fois dégénéré, toutes les valeurs du nombre quantique magnétique  $m_J$  sont également occupées, il en résulte donc que la composante statique d'un tel champ est nulle.

Appliquons un champ magnétique extérieur  $\vec{B}_{ext}$  dont l'axe  $\vec{Oz}$  est choisi comme axe de quantification. La dégénérescence est complètement levée. C'est l'effet Zeeman. A l'équilibre thermique la contribution élémentaire au champ statique de chaque sous-état  $|J, m_J\rangle$  est pondérée par un poids différent donné par la loi de Boltzmann régissant la population  $p$  des niveaux.

Le champ statique résultant s'écrit alors :

$$\langle \vec{B}_{hf}^z \rangle = \frac{\sum_{i=-J}^{+J} p_i B_{hf}(J) \frac{m_i}{\sqrt{J(J+1)}}}{\sum_{i=-J}^{+J} p_i} \vec{k} \quad (32)$$

où  $\vec{k}$  est le vecteur unitaire de la direction  $\vec{Oz}$  et  $p_i = \exp\left(\frac{-\vec{\mu}_{ion}^i \cdot \vec{B}_{ext}}{kT}\right)$  est la population du  $i^{\text{ème}}$  niveau de l'ion de moment magnétique  $\vec{\mu}_{ion}^i$ .

La situation n'est pas aussi simple dans un solide. Les charges ioniques du réseau produisent un champ électrique agissant sur le mouvement orbital des électrons. Supposons en premier lieu que l'interaction du champ cristallin soit faible devant le couplage spin-orbite, c'est-à-dire qu'il intervient dans l'hamiltonien du système comme un terme de perturbation. Dans ce cas,  $L$  et  $S$  restent de bons nombres quantiques et le multiplet fondamental subit un découplage selon une séquence de niveaux que l'on écrit en toute généralité :

$$|i\rangle_{d_i} = \sum_{m_J} a_{i, m_J} |J, m_J\rangle \quad (33)$$

L'indice  $i$  représente le  $i^{\text{ème}}$  état de l'ion et  $d_i$  sa multiplicité,  $a_{i, m_J}$  est un coefficient de normalisation. Nous avons évidemment  $\sum_i d_i = 2J+1$ . Les valeurs de  $m_J$  impliquées dans une somme telle que (33) dépendent de la géométrie de la distribution des charges environnant l'ion considéré ou, en d'autres termes, du groupe des transformations de symétrie du champ cristallin. Si l'ordre de cette symétrie est supérieur ou égal à celui de l'ion libre non perturbé, alors aucun découplage ne se produit. Par contre, si la symétrie du champ est plus basse, il lève complètement ou partiellement la dégénérescence du multiplet fondamental.

Il faut rappeler ici deux théorèmes fondamentaux dus à Kramers :

- le premier dit qu'un système contenant un nombre impair d'électrons aura tous ses niveaux nécessairement dégénérés ; si le nombre d'électrons est pair, il pourra exister des niveaux dégénérés.
- le second indique qu'il est nécessaire qu'un état quantique soit dégénéré pour qu'il possède un moment magnétique permanent.

Les considérations précédentes traduisent bien à quel point le comportement d'un ion paramagnétique dans un solide est lié à la structure cristalline. Par exemple, considérons les deux ions voisins  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$ . Le premier a 13 électrons dans la couche 4f. De ce qui précède, nous pouvons conclure que tous les niveaux d' $\text{Yb}^{3+}$  sont dégénérés. Supposons que dans cette même structure les états de  $\text{Tm}^{3+}$  soient, eux non dégénérés. Ceci est possible puisque cet ion possède 12 électrons dans la couche incomplète. A l'endroit du noyau d'Ytterbium existe un champ statique alors pour le Tm ce dernier est nul puisque cet ion ne possède pas de moment magnétique permanent.

Supposons maintenant que l'intensité du champ cristallin soit plus grande que l'énergie d'interaction spin - orbite. Il reste encore un bon nombre quantique car les forces électrostatiques ne perturbent pas le mouvement intrinsèque des électrons ; le mouvement orbital, au contraire, étant très affecté, il en résulte une absence de dégénérescence orbitale. On démontre que cette condition est suffisante pour annuler les valeurs moyennes des composantes du moment cinétique orbital :

$$\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = \langle L_z \rangle = 0 \quad (34)$$

On dit alors que le moment cinétique orbital est "bloqué". La relation (34) implique que le moment magnétique associé à  $\vec{L}$  est nul. Il faut alors ne considérer que le magnétisme de spin. Pour des valeurs intermédiaires du champ cristallin, le blocage du moment n'est que partiel.

Comparons à cet égard les éléments de transition de la famille du fer et les terres-rares. Dans la première série, les électrons de la couche extérieure 3d participent aux liaisons avec le réseau. Ils sont soumis directement à des champs cristallins très intenses qui déterminent les plans orbitaux électroniques. La description du mouvement orbital des électrons soumis à un champ central coulombien n'est plus valable. Pour ces éléments, indépendamment du composé,  $L$  ne sera jamais un bon nombre quantique dans la plupart des cas. On assiste donc au blocage du moment orbital pour les ions de cette série.

Les éléments de la famille des terres rares ont leurs électrons 4f partiellement protégés des influences du réseau par les couches extérieures complètes 5s et 5p. Pour eux,  $L$  restera en général un bon nombre quantique, sauf aux très basses températures, où les champs cristallins devenant très intenses, le moment orbital peut être partiellement bloqué. Cette propriété confère aux terres rares une sensibilité magnétique à la structure ambiante plus grande que celle des éléments de transition 3d ou 5d, qui sont beaucoup moins influencés par la géométrie de l'environnement.

Pour terminer, indiquons que les effets du champ cristallin diminuent lorsque la température croît. Le mouvement d'agitation thermique des charges du réseau s'amplifie. On ne peut plus les considérer comme ponctuelles et il en résulte une atténuation des valeurs de champs électriques.

2/ Champ extérieur

Appelons  $\vec{B}_{\text{ext}}$  le champ magnétique extérieur dans lequel est plongé un ion paramagnétique. A l'endroit du noyau, le champ statique effectif  $\vec{B}_{\text{eff}}$  est donné par :

$$\vec{B}_{\text{eff}}^z = \vec{B}_{\text{int}}^z + \vec{B}_{\text{ext}}^z = \beta \vec{B}_{\text{ext}} \quad (35)$$

$B_{\text{int}}^z$  est la composante statique du champ interne résultant de la polarisation de l'ion paramagnétique par le champ extérieur. Le coefficient de proportionnalité  $\beta$  est appelé "coefficient de multiplication paramagnétique". Il a été calculé par Gunther et Lindgren<sup>(2)</sup> pour les ions trivalents de terres rares en fonction de la température par une méthode de perturbation. On retrouve aisément l'expression de ce coefficient pour un ion libre en remarquant que  $B_{\text{int}}^z$  est donné par la formule (32). Soit :

$$B_{\text{int}}^z = -\frac{A}{g_I \mu_N} \frac{\sum_{m_i=-J}^{+J} m_i \exp\left(-\frac{\mu_B g_J m_i B_{\text{ext}}}{kT}\right)}{\sum_{m_i=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{\mu_B g_J m_i B_{\text{ext}}}{kT}\right)} \quad (36)$$

si :  $\frac{\mu_B g_J m_i B_{\text{ext}}}{kT} \ll 1$ , on peut écrire

$$B_{\text{int}}^z = -\frac{A}{g_I \mu_N} \frac{\sum_{m_i=-J}^{+J} m_i - m_i^2 \frac{\mu_B g_J B_{\text{ext}}}{kT}}{\sum_{m_i=-J}^{+J} 1 - \frac{\mu_B g_J m_i B_{\text{ext}}}{kT}} \quad (37)$$

en remarquant que :

$$\begin{aligned} \sum_{m_i=-J}^{+J} m_i &= 0 \\ \sum_{m_i=-J}^{+J} 1 &= 2J+1 \\ \sum_{m_i=-J}^{+J} m_i^2 &= \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1) \end{aligned}$$

il reste :

$$B_{\text{int}}^z = +\frac{A}{g_I \mu_N} \frac{\mu_B g_J J(J+1)}{3 kT} B_{\text{ext}} \quad (38)$$

d'où l'on tire :

$$\beta = 1 + \frac{A}{g_I \mu_N} \cdot \frac{\mu_B g_J J(J+1)}{3 kT} \quad (39)$$

Cette expression n'est plus valable dans un solide. Le potentiel cristallin lève en partie la dégénérescence du multiplet fondamental. En présence d'un champ magnétique extérieur, l'ion n'est plus caractérisé par la séquence des états de l'ion libre. On peut toutefois cal-

culer à nouveau  $\beta$  en sommant la relation (31) sur tous les états de l'ion, on obtient :

$$\vec{B}_{\text{int}}^z = + \frac{\Lambda}{g_I g_J \mu_N \mu_B} \vec{\mu}_{\text{ion}}^z \quad (40)$$

or :

$$\vec{\mu}_{\text{ion}}^z = \chi_m \vec{B}_{\text{ext}}$$

où  $\chi_m$  est la susceptibilité paramagnétique de l'ion.

La sommation est valable si  $J$  reste un bon nombre quantique, c'est-à-dire si les champs extérieur et cristallin sont faibles devant le couplage spin-orbite. Nous déduisons de (40) :

$$\beta = 1 + \frac{\Lambda}{g_I g_J \mu_N \mu_B} \chi_m \quad (41)$$

### 3/ Champ d'échange moléculaire.

Cette composante n'apparaît que dans les composés ferromagnétiques en-dessous de la température de Curie. L'alignement des moments dans un domaine magnétique peut être attribué à un champ  $\vec{B}_M$  appelé "champ de Weiss" ou "moléculaire". Il traduit de façon empirique le comportement collectif des moments. Il est proportionnel à la densité d'aimantation  $\vec{M}$  du domaine :

$$\vec{B}_M = \lambda \vec{M} \quad (42)$$

$\lambda$  est la constante de champ moléculaire.

Quantiquement, ce processus collectif est lié au phénomène d'échange de spins. Considérons deux ions (a) et (b) de spin  $\vec{S}_a$  et  $\vec{S}_b$ , l'Hamiltonien du système contient un terme d'interaction spin-spin ou d'échange de la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{ech}} = - J \vec{S}_a \cdot \vec{S}_b \quad (43)$$

la constante  $J$  est égale à l'intégrale du recouvrement des fonctions d'ondes décrivant les deux ions.

Si  $J$  est positif, l'énergie du système est minimum pour un alignement parallèle des spins. C'est ce qui se produit dans un composé ferromagnétique. Par contre si  $J$  est négatif les spins s'orientent antiparallèlement comme dans les composés anti-ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

D'un point de vue microscopique, on appelle champ d'échange  $B_{\text{ech}}^{(a)}$  agissant sur un ion (a), le champ moléculaire produit par la magnétisation  $\vec{M}_b$  du sous-réseau (b); en utilisant (43), on peut écrire :

$$\vec{B}_{\text{ech}}^{(a)} = \lambda_{b-a} \vec{M}_b \quad (44)$$

et de même :

$$\vec{B}_{\text{ech}}^{(b)} = \lambda_{a-b} \vec{M}_a$$

Ces expressions sont formellement identiques à (42) mais ici on ne considère que les aimantations respectives de chacun des sous-réseaux, et non pas l'aimantation résultante.

On a évidemment :

$$\vec{B}_{\text{ech}}^{(a)} \cdot \vec{m}_a = \vec{B}_{\text{ech}}^{(b)} \cdot \vec{m}_b = - J \vec{S}_a \cdot \vec{S}_b \quad (45)$$

où  $m_i$  représente le moment magnétique de l'ion de type i. Cette dernière expression (45) et la connaissance des concentrations ioniques de chaque type permet de calculer  $\lambda_{b-a}$  et  $\lambda_{a-b}$ .

Le champ d'échange n'a pas d'existence physique à l'endroit du noyau, il produit un champ interne donné par :

$$\vec{B}_{\text{int}} = \vec{B}_{\text{eff}} = (\beta - 1) \vec{B}'_{\text{ech}} \quad (46)$$

$B'_{\text{ech}}$  est le champ fictif équivalent au champ d'échange qui agirait sur le moment total de l'ion. En effet tel qu'il est défini (44) et (45),  $B_{\text{ech}}$  n'agit que sur le spin électronique.

Ce champ étant fictif, choisissons le parallèle à  $\vec{B}_{\text{ech}}$ , il vient :

$$\begin{aligned} \vec{B}'_{\text{ech}} \cdot g_J \vec{J} &= \vec{B}_{\text{ech}} \cdot 2 \vec{S} \\ \vec{B}'_{\text{ech}} \cdot g_J (\vec{L} + \vec{S}) &= \vec{B}'_{\text{ech}} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \\ \vec{B}'_{\text{ech}} \cdot \vec{L} &= \frac{2 - g_J}{g_J - 1} \vec{B}'_{\text{ech}} \cdot \vec{S} \end{aligned}$$

d'où :

$$\vec{B}'_{\text{ech}} \cdot g_J \vec{J} = \vec{B}'_{\text{ech}} \cdot g_J \left( \frac{2 - g_J}{g_J - 1} + 1 \right) \vec{S} = \vec{B}_{\text{ech}} \cdot 2 \vec{S}$$

finalement :

$$B'_{\text{ech}} = \frac{2(g_J - 1)}{g_J} B_{\text{ech}} \quad (47)$$

En définitive, le champ interne (ou effectif) s'écrit :

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_{\text{int}} = (\beta - 1) \frac{2(g_J - 1)}{g_J} \vec{B}_{\text{ech}} \quad (48)$$

#### 4/ Polarisation des couches complètes

Ecrivons l'énergie Hartree-Fock de l'ion en utilisant la fonction d'onde de Slater. Elle contient un terme dit "d'échange" qui la minimise en mettant en évidence les effets d'intercorrélations des électrons ayant même projection de spin<sup>(3)</sup>. Cette interaction mutuelle est négative et s'oppose à la répulsion coulombienne. Grossièrement, tout se passe comme si les deux électrons avaient une "préférence" à se trouver dans le voisinage l'un de l'autre et à échanger leurs orbitales, afin de respecter le principe de Fermi. Ce principe est d'ailleurs à l'origine de l'existence de ce phénomène d'échange puisque l'écriture déterminantale de la fonction d'onde est un moyen de l'introduire dans la théorie de la structure atomique.

La résultante  $\vec{S}$  des spins des électrons d'une couche incomplète détruit la symétrie initiale des distributions de spin des couches complètes. Ce déséquilibre induit un champ hyperfin appelé champ de polarisation du coeur. Toute couche fermée peut être polarisée si elle est soumise à une résultante de spin non nulle appartenant ou non au même ion. Si nous désignons respectivement par  $\psi_{n,\ell}^{\uparrow}(\vec{r})$  et  $\psi_{n,\ell}^{\downarrow}(\vec{r})$  les fonctions d'onde des électrons de spin "haut" et "bas" de la couche  $(n, \ell)$  complète et polarisée par un spin  $\vec{S}$ , la densité de magnétisation transmise au point  $\vec{r}$  de l'espace sera la somme des contributions de chaque couche remplie et s'écrira<sup>(5)</sup> :

$$\vec{M}_S(\vec{r}) = g_S \mu_B \vec{S} \sum_{n\ell} \left( \left[ \psi_{n,\ell}^{\uparrow}(\vec{r}) \right]^2 - \left[ \psi_{n,\ell}^{\downarrow}(\vec{r}) \right]^2 \right) \quad (49)$$

où  $g_S = 2,0023$ . La sommation se fait sur les couches complètes seulement. La distribution de cette densité d'aimantation de spin induite présente une symétrie sphérique. Par conséquent,

seules produiront un champ hyperfin les distributions intérieures au noyau. Parmi celles-là, nous pouvons comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent (III/2), négliger la contribution des couches  $k \neq 0$ .

De (23) et (45) nous déduisons le champ  $B_c$  de polarisation des couches S :

$$\vec{B}_c = \frac{2}{3} \mu_o H_B \vec{S} \sum_{ns} \left( \left[ \Psi_{ns}^{\uparrow}(0) \right]^2 - \left[ \Psi_{ns}^{\downarrow}(0) \right]^2 \right) \quad (50)$$

Ce processus d'échange est responsable de l'existence de champ interne sur les noyaux d'éléments non magnétiques plongés dans une substance aimantée. Ils peuvent être très intenses <sup>(4)</sup> et atteindre le Mégagauss dans des matrices de fer par exemple.

### III. CHAMP FLUCTUANT

La composante fluctuante  $B_f$  du champ hyperfin, dont le module est celui du champ instantané, suit le mouvement de relaxation du moment magnétique. Si  $J$  est un bon nombre quantique le champ fluctuant est donné par l'expression (26) pour autant que seul soit peuplé le multiplet fondamental. Lorsque la probabilité d'occupation des états excités  $J+1$ ,  $J+2$ , ... n'est pas nulle, le champ hyperfin moyen agissant sur le noyau est donné par la somme pondérée des contributions instantanées de chaque multiplet. Si le champ cristallin est suffisamment intense pour bloquer le moment orbital,  $J$  n'est plus un bon nombre quantique. Dans ce cas, le module du champ fluctuant sera différent de celui de l'ion libre.

Du point de vue dynamique, la fluctuation du champ hyperfin est liée aux corrélations spatiales du moment magnétique de l'ion dont le mouvement est caractérisé par une constante de temps  $\tau_c$  appelée "temps de relaxation ou de corrélation". Les vibrations thermiques du réseau peuvent être représentées par une distribution de phonons d'énergie  $\hbar\omega$ . L'interaction ion-phonon induit des transitions entre les états électroniques et provoque ainsi la relaxation du moment magnétique, c'est ce que l'on appelle l'interaction spin-réseau. Pour les ions terres rares, du fait que le moment orbital n'est jamais complètement bloqué, l'influence des vibrations thermiques du réseau sur les électrons 4f est importante et, la plupart de ces ions (sauf  $Gd^{3+}$  et  $Eu^{2+}$  pour lesquels  $L=0$ ) présentent des temps de relaxation spin-réseau très courts ( $\tau_c \sim 10^{-12}$  s.).

Trois processus essentiels contribuent à la relaxation spin-réseau <sup>(5, 6)</sup> :

1. Le processus direct ou à un phonon, dans lequel un phonon d'énergie  $\hbar\omega = \delta$  égale à celle perdue (ou gagnée) par la magnétisation est émis (ou absorbé) par l'ion. Le temps de relaxation associé à un tel processus s'écrit :

$$\tau_{cD} = K_1 \text{ th } \frac{\delta}{2T} \quad (51)$$

où  $T$  est la température et  $K_1$  une constante dépendant de la structure des états de l'ion. Lorsque  $\delta \ll 2T$  on obtient une dépendance en  $1/T$  du temps de relaxation.

2. Le processus Raman dans lequel un phonon d'énergie  $\hbar\omega > \delta$  subit une diffusion inélastique sur un ion du réseau qu'il laisse dans un état final d'énergie  $\delta$ . Ce processus dépend très fortement de la température car il est lié au nombre total de phonons présents d'énergies supérieures à  $\delta$ . Le temps de relaxation est de la forme

$$\tau_{cR} = b T^n \quad (52)$$

l'exposant  $n$  étant un nombre supérieur ou égal à 5 selon la nature du niveau subissant la diffusion.



3. Le processus Orbach enfin, suppose l'absorption puis l'émission (ou vice-versa) par processus directs de deux phonons d'énergies différentes. La relaxation s'effectue alors entre deux niveaux voisins par l'intermédiaire d'un troisième état d'énergie  $\Delta$ . Le temps de relaxation est donné par :

$$\tau_{c0} = K_2 \sinh^2 \frac{\Delta}{2T} \quad (53)$$

pour  $\Delta \ll 2T$  la dépendance de  $\tau_{c0}$  sur la température est en  $1/T^2$ .

#### IV. CONCLUSIONS.

Les généralités que nous venons d'aborder brièvement soulignent la dépendance étroite entre le champ magnétique hyperfin et la structure du solide. Elles précisent qualitativement les limites et les possibilités des méthodes expérimentales dans le domaine des interactions hyperfines. Il serait en effet téméraire de déduire de telles mesures des paramètres nucléaires sans une analyse précise des propriétés physico-chimiques de l'environnement de l'ion étudié et des facteurs qui les influencent. Nous aurons un exemple des possibilités de la méthode des corrélations angulaires perturbées dans les deux chapitres suivants.

## CHAPITRE III

CORRELATIONS ANGULAIRES PERTURBEESDU  $^{169}\text{Tm}$  DANS DES COMPOSES Yb - AgI. INTRODUCTION.

Lorsqu'on étudie les interactions hyperfines agissant sur une impureté diluée dans un réseau cristallin, les échantillons sont fabriqués par une méthode thermique (fusion, diffusion, ...) ou par implantation. Les interactions magnétiques et électriques entre le noyau radioactif et le milieu ambiant peuvent apporter des informations sur la microstructure autour de l'ion dilué. Il semble intéressant de voir l'influence du mode de fabrication de l'échantillon sur la structure de l'alliage en mesurant les interactions hyperfines.

Les atomes de terres rares ayant des moments magnétiques bien localisés et des moments nucléaires élevés se prêtent bien à ces études. Nous avons ainsi introduit de l'ytterbium dans un réseau cubique et non magnétique d'argent par simple fusion, puis par implantation à l'aide d'un séparateur d'isotopes. L'ytterbium 169 qui décroît vers le thulium 169 permet des mesures de corrélations angulaires différentielles et intégrales desquelles nous déduisons les perturbations agissant sur le noyau  $^{169}\text{Tm}$  dans les deux types d'échantillons.

II. METHODES DE MESURES1/ Rappels théoriques

Nous rappelons brièvement dans ce paragraphe quelques éléments de théorie sur les méthodes de mesure et d'analyse des corrélations angulaires perturbées différentielles et intégrales<sup>(7)</sup>.

On sait que la probabilité d'émission d'un rayonnement électromagnétique dépend de l'angle entre le spin  $\vec{I}$  du niveau excité et la direction d'émission. Il en résulte une corrélation angulaire directionnelle entre deux transitions gamma d'une cascade nucléaire :

$$I_1^{\pi 1} \xrightarrow{\gamma_1} I^{\pi} \xrightarrow{\gamma_2} I_0^{\pi 0}$$

La fonction de corrélation :

$$W(\theta, t) = \sum_k A_k G_k(t) P_k(\cos \theta) \quad (54)$$

représente la probabilité pour que le noyau émette au temps  $t$  la seconde raie ( $\gamma_2$ ) dans une direction faisant un angle  $\theta$  avec celle de la première ( $\gamma_1$ ) émise à l'instant  $t = 0$ . Dans l'expression

(54), les  $A_k$  sont les coefficients de la corrélation angulaire non perturbée caractéristiques de la séquence des spins  $(I_1, I, I_0)$ , des multipolarités des gamma de la cascade et de leur facteur de mélange. Les  $P_k(\cos \theta)$  sont les polynômes de Legendre ;  $k$  est pair ( $k = 0, 2, 4 \dots$ ) pour traduire la symétrie de révolution axiale des noyaux atomiques. Le facteur d'atténuation  $G_k(t)$  ( $\leq 1$ ) traduit les effets de réorientation dans le niveau intermédiaire  $I$  au cours de l'interaction entre le noyau et les champs extérieurs ; il contient toutes les informations sur la structure hyperfine. L'expression de  $W(\theta, t)$  que nous donnons, suppose que la source est polycristalline et la perturbation créée par un champ statique de symétrie cylindrique. Dans ces conditions :

$$G_k(t) = \sum_{m, m'} \left( \begin{matrix} I & I & k \\ m' & -m & n \end{matrix} \right)^2 \cos \left( \frac{E_m - E_{m'}}{\hbar} t \right) \quad (55)$$

$E_m$  désigne l'énergie du sous-état nucléaire de nombre quantique magnétique  $m$  du niveau  $I$ . Nous poserons :

$$\frac{E_m - E_{m'}}{\hbar} = \omega_{m, m'}$$

Dans le cas d'un champ magnétique statique  $B$ , l'énergie d'interaction entre ce champ et le moment magnétique dipolaire du niveau  $I$  dans un état de projection  $m$  est :

$$E_m = -g_I \mu_N m B$$

On peut écrire alors, en fonction de la fréquence de Larmor :  $\omega_B = \frac{-g_I \mu_N B}{\hbar}$  du spin  $\vec{I}$  :

$$\omega_{m, m'} = (m - m') \omega_B = n \omega_B$$

Ceci donne :

$$G_k(t) = \sum_{m, m'} \left( \begin{matrix} I & I & k \\ m & -m & n \end{matrix} \right)^2 \cos (n \omega_B t) \quad (56)$$

où la sommation est étendue sur tout les  $m$  et  $m'$  définis par :  $m - m' = n$  et  $-k \leq n \leq k$ .

Si un gradient de champ électrique de symétrie axiale :  $V_{zz} = -\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ , règne à l'endroit du noyau, l'interaction avec le moment quadrupolaire  $Q$  du niveau  $I$  lève la dégénérescence de cet état selon la formule :

$$E_m = \frac{3 m^2 - I(I+1)}{4 I(2I-1)} e Q V_{zz}$$

Si nous définissons la fréquence fondamentale d'interaction quadrupolaire comme :

$$\omega_Q = \frac{1}{\hbar} \frac{e Q V_{zz}}{4 I(2I-1)}$$

on peut écrire :

$$\omega_{m, m'} = 3(m^2 - m'^2) \omega_Q$$

\* Si  $I$  est entier, la plus petite fréquence d'interaction possible  $\omega_0$  s'écrit :

$$\omega_0 = \omega_{1,0} = 3 \omega_Q$$

et en posant :  $N = |m^2 - m'^2|$  :

$$\omega_{m, m'} = \pm N \omega_0$$

(57)

\* De même, si  $I$  est demi-entier :

$$\omega_0 = \omega_{3/2, 1/2} = 6 \omega_Q$$

et avec :

$$N = 1/2 |m^2 - m'^2| \quad (58)$$

on obtient :

$$\omega_{m, m'} = \frac{1}{2} N \omega_0$$

Compte-tenu de ces remarques :

$$G_k(t) = \sum_{m, m'} \left( \begin{matrix} I & I & k \\ m' & -m & n \end{matrix} \right)^2 \cos N \omega_0 t$$

ou encore :

$$G_k(t) = \sum_{N=-k}^{+k} s_{kN} \cos N \omega_0 t \quad (59)$$

avec :

$$s_{kN} = \sum_{m, m'} \left( \begin{matrix} I & I & k \\ m' & -m & n \end{matrix} \right)^2$$

Cette dernière expression est calculée en sommant sur tous les  $m$  et  $m'$  vérifiant les relations (57) ou (58) selon le cas. Rappelons aussi qu'elle n'est valable que dans le cas où le gradient de champ est de symétrie axiale  $(\partial E / \partial y) = (\partial E / \partial x)$ .

Lorsque la perturbation est créée par un champ non plus statique, mais dépendant du temps, le facteur d'atténuation est une fonction exponentielle décroissante selon la théorie de A. Abragam et R. V. Pound<sup>(8)</sup> :

$$G_k(t) = e^{-\lambda_k t} \quad (60)$$

$$\lambda_k = \frac{1}{3} k(k+1) \omega_B^2 \tau_c$$

dans le cas d'une perturbation magnétique.  $\omega_B$  est la fréquence de Larmor du spin  $\vec{I}$  dans le champ fluctuant isotrope  $B_f$

$$\omega_B = - \frac{g \mu_N B_f}{\hbar}$$

et  $\tau_c$  le temps de relaxation de ce champ.

Dans le cas d'une interaction électrique dépendante du temps dont l'axe fluctue avec un temps de corrélation  $\tau_c$ .

$$\lambda_k = \frac{3}{5} \omega_Q^2 \tau_c k(k+1) [4 I(I+1) - k(k+1) - 1] \quad (61)$$

## 2/ Méthodes expérimentales

Si l'on connaît les propriétés nucléaires de la cascade étudiée, le but d'une mesure de corrélation angulaire perturbée est d'extraire les facteurs  $G_k(t)$ . Selon les conditions expérimentales, deux méthodes sont utilisées.

a) Méthode différentielle

Elle se propose d'atteindre directement la fonction  $G_k(t)$  en analysant le spectre de coïncidences corrélées en temps. Pour cela deux conditions sont requises :

- Il est nécessaire, afin de pouvoir mesurer les effets de la perturbation, que celle-ci ait eu le temps d'agir appréciablement sur les sous-états du niveau I dont la durée de vie est  $\tau_N$ . La quantité  $2\pi/\omega_{m,m'}$  donne une idée de la période d'interaction. La première condition s'écrit :

$$\frac{2\pi}{\omega_{m,m'}} \ll \tau_N$$

Ainsi, tous les noyaux subiront le temps de leur existence dans l'état I le plein effet de la perturbation.

- La technique de mesure nous impose une durée d'observation définie par le temps de résolution  $2\tau_o$  de notre appareillage électronique. Si l'on veut atteindre la valeur de la fonction  $G_k(t)$  à chaque instant  $t$ , il faut réaliser la seconde condition :

$$2\tau_o \ll \frac{2\pi}{\omega_{m,m'}}$$

Ces deux inéga. 'és ne sont que rarement vérifiées compte-tenu des ordres de grandeurs respectifs des interactions rencontrées, des durées de vie et des temps de résolution nécessairement finis des voies de coïncidences.

La fonction effectivement mesurée est un facteur d'atténuation expérimental  $G_k(t)_{\text{exp}}$  défini par :

$$G_k(t)_{\text{exp}} = \frac{\int_{t-\tau_o}^{t+\tau_o} e^{-t'/\tau_N} G_k(t') dt'}{\int_{t-\tau_o}^{t+\tau_o} e^{-t'/\tau_o} dt'} \quad (62)$$

L'intégration sur la durée d'observation a pour effet de moyenner la structure fine de la fonction  $G_k(t)$ .

Cependant dans les conditions idéales, on peut poser dans (62) :  $e^{-t'/\tau_N} = e^{-t/\tau_N}$  et :  $G_k(t') \approx G_k(t)$  quel que soit  $t'$  appartenant à l'intervalle de temps  $[t - \tau_o, t + \tau_o]$  et obtenir alors :

$$G_k(t)_{\text{exp}} \approx G_k(t)$$

La cascade 63-308 keV du  $^{169}\text{Tm}$  (figure 5) sur laquelle nous avons réalisé des mesures de corrélations différentielles passe par le niveau  $I^\pi = 7/2^+$ . Le seul coefficient non nul de cette corrélation angulaire étant  $A_2$ , nous avons :

$$W(\theta, t) = 1 + A_2 G_2(t)_{\text{exp}} P_2(\cos \theta)$$

En mesurant les taux de coïncidences  $N(\theta)$  à  $\theta = 90^\circ$  et  $180^\circ$  on obtient directement le facteur de perturbation.

$$G_2(t)_{\text{exp}} = \frac{2}{A_2} \frac{N[180^\circ, t] - N[90^\circ, t]}{N[180^\circ, t] + 2N[90^\circ, t]}$$

La durée de vie de cet état  $7/2^+$  étant très longue,  $\tau_N = 970$  ns, elle nous permet d'analyser la fonction d'atténuation sur une large gamme de temps et de mesurer les fréquences et constantes de relaxation des interactions éventuellement présentes (formules 56, 59, 60, 61).

#### b) Méthode intégrale

Lorsque la durée de vie du niveau excité est inférieure à quelques nanosecondes, seule une mesure dite intégrale peut être effectuée. Le temps d'observation est alors compris entre  $t = 0$ , instant d'émission de la première radiation et  $t = \tau_0$ . Généralement  $\tau_0$  étant très supérieur à  $\tau_N$ , on peut étendre à l'infini la borne supérieure d'intégration dans la formule (62). Le facteur d'atténuation intégrale s'écrit :

$$G_k^{(\infty)} = \frac{1}{\tau_N} \int_0^{\infty} G_k(t) e^{-t/\tau_N} dt$$

Pour une interaction statique magnétique :

$$G_k^{(\infty)} = \sum_{m, m'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & n \end{pmatrix}^2 \frac{1}{1 + [n \omega_B \tau_N]^2}$$

qui se réduit pour  $k = 2$  à :

$$G_2^{(\infty)} = \frac{1}{5} \left[ 1 + \frac{2}{1 + (\omega_B \tau_N)^2} + \frac{2}{1 + (2 \omega_B \tau_N)^2} \right] \quad (63)$$

Pour une interaction électrique nous aurons :

$$G_k^{(\infty)} = \sum_{N=-k}^{+k} \frac{s_{kN}}{1 + (N \omega_0 \tau_N)^2} \quad (64)$$

alors qu'une perturbation dépendante du temps nous donne un facteur de la forme :

$$G_k^{(\infty)} = \frac{1}{1 + \lambda_k \tau_N} \quad (65)$$

Il est nécessaire de mentionner ici, que les expressions de la corrélation angulaire (54) et des facteurs d'atténuation ne sont plus valables en général dans le cas où plusieurs sources de perturbation sont simultanément présentes. Des termes additionnels d'interférences figurent alors dans l'expression de  $G_k(t)$  (7). Cependant, lorsque les intensités des couplages avec les moments nucléaires ont des ordres de grandeurs différents, on peut négliger ces termes. Ainsi, la présence d'un champ fluctuant et d'une interaction quadrupolaire statique introduisent un facteur d'atténuation intégrale :

$$G_k^{(\infty)} = \frac{1}{\tau_N} \int_0^{\infty} e^{-t/\tau_N} \cdot e^{-\lambda_k t} \left[ \sum_N s_{kN} \cos N \omega_0 t \right] dt$$

soit :

$$G_k^{(\infty)} = \frac{1}{1 + \lambda_k \tau_N} \cdot \sum_{N=-k}^{+k} \frac{s_{kN}}{1 + \left[ \frac{N \omega_0 \tau_N}{1 + \lambda_k \tau_N} \right]^2} \quad (66)$$

### III. PROPRIETES DE L'ION $\text{Tm}^{3+}$ .

L'ion thulium trivalent a pour configuration électronique fondamentale  $[\text{Xe}] 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6$ . Sa couche 4f incomplète avec 12 électrons est plus qu'à moitié pleine. Des règles de Hund on déduit que le niveau fondamental de l'ion libre est un état  $^3\text{H}_6$  ( $J = 6$ ,  $L = 5$ ,  $S = 1$ ). La constante de couplage spin-orbite individuelle des électrons 4f,  $\zeta_{4f}$  vaut  $2750 \text{ cm}^{-1}$  (9). L'énergie totale d'interaction spin-orbite  $\sum_{4f} \zeta_{4f} (\vec{\ell}_i \cdot \vec{S}_i)$ , nous indique que le premier état excité  $^3\text{H}_5$  est situé à  $8250 \text{ cm}^{-1}$ , soit environ  $12.000^\circ\text{K}$ . Dans un solide, les potentiels cristallins sont de l'ordre de quelques centaines de degrés K. Ils lèvent la dégénérescence du multiplet fondamental mais  $J$  reste dans la plupart des cas un bon nombre quantique pour le thulium.

Les champs magnétiques à l'endroit du noyau de thulium ont pour origines<sup>(10)</sup> :

1. la contribution orbitale et de spin des électrons 4f
2. la polarisation du coeur produite par la couche 4f
3. la polarisation des électrons de conduction induite par cette même couche
4. et enfin, la polarisation des électrons de conduction par les ions avoisinants.

R. L. Cohen<sup>(10)</sup> a estimé dans le composé  $\text{Fe}_2 - \text{Tm}$  les ordres de grandeurs des diverses contributions. La somme des champs de polarisation dus à la couche 4f s'élève à 60 kG et la contribution 4) à environ 20 kG. Cette dernière est d'autant plus faible dans nos alliages que ceux-ci sont dilués et que la matrice d'argent est non magnétique. La contribution 1) provenant des moments orbital et spinoriel des électrons 4f, telle qu'elle est exprimée par (26), peut être calculée. En effet, le moment magnétique à saturation de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  est :

$$\mu = -g_J \mu_B J$$

soit :  $7 \mu_B$  ; la valeur du paramètre  $\langle r^{-3} \rangle_{4f}$  est de l'ordre de 12 u. a. pour le thulium trois fois ionisé (3, 9, 11) ; en introduisant ces quantités dans (27) et (37), le champ hyperfin calculé est de l'ordre de 7 MG.

Nous pouvons alors négliger toutes les autres contributions et admettre pour valeur du champ magnétique instantané, la valeur expérimentale du champ interne mesurée par Cohen dans  $\text{Fe}_2 - \text{Tm}$ <sup>(10)</sup>, soit :

$$B_{hf} = 7,3 \cdot 10^6 \text{ Gauss}$$

Quant au gradient de champ électrique à l'endroit du noyau, il provient essentiellement de la couche 4f lorsque l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  occupe un site substitutionnel dans un réseau cubique. L'énergie de couplage quadrupolaire mesurée par Cohen<sup>(10)</sup>, pour l'état nucléaire  $3/2^+$  à 8,4 keV du  $\text{Tm}^{3+}$  dans un réseau cubique, donne :

$$1/2 e Q(3/2^+) V_{zz} = 22 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$$

où  $Q(3/2^+) = 1,4 \text{ barn}$  est le moment quadrupolaire électrique de ce niveau.

Nous pouvons remarquer que cela conduit à une interaction quadrupolaire de un ou deux ordres de grandeurs inférieurs à l'interaction magnétique. Considérons par exemple le cas de l'état  $7/2^+$  à 139 keV. En utilisant :

$$Q = Q_o \frac{3 K^2 - I(I+1)}{(I+1)(2I+3)}$$

on obtient, puisque les deux états  $3/2^+$  et  $7/2^+$  appartiennent à la même bande rotationnelle  $K = 1/2$  :

$$Q(7/2^+) = 5/3 Q(3/2^+)$$

Ainsi, dans l'état à 139 keV, l'énergie d'interaction quadrupolaire, entre le noyau et le gradient de champ dû aux électrons 4f, est :

$$\omega_Q^h = \frac{e Q(7/2^+) V_{zz}}{4 I(2I-1)} \approx 2.10^{-7} \text{ eV}$$

tandis que l'énergie d'interaction magnétique de ce même niveau est donnée par :

$$\omega_B^h = + g_I \mu_N B_{hf} \approx 9.10^{-6} \text{ eV}$$

#### IV. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

##### 1/ Préparation des sources.

Pour introduire le minimum d'impuretés, nous avons utilisé de l'ytterbium 169 à forte activité spécifique. Pour cela nous avons fait irradier de l'ytterbium métal dans un flux de  $2,4.10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  pendant deux semaines. Outre  $^{169}\text{Yb}$  de période 30,6 jours, nous obtenons l'activité parasite  $^{175}\text{Yb}$  de période 4 jours qui disparaît complètement si l'on attend 15 jours pour commencer les expériences. La source alliée a été préparée dans un four à induction par lévitation, en fondant dans une capsule scellée sous faible pression d'argon un mélange d'environ 1,4 % at. d'Yb dans de l'argent. Après obtention de ce composé Yb-Ag, nous l'avons martelé pour avoir une feuille très mince n'absorbant pas dans la source elle-même, la raie à 63 keV que l'on veut détecter dans les mesures différentielles.

L'implantation de  $^{169}\text{Yb}$  a été faite dans une feuille mince ( $\approx 1/10 \text{ mm}$ ) d'argent à l'aide du séparateur d'isotopes d'Orsay. L'activité d'environ  $6 \mu\text{Ci}$  a été obtenue avec une dose totale inférieure ou égale à  $5.10^{13} \text{ at/cm}^2$ .

Afin de vérifier le bon fonctionnement de notre dispositif expérimental, nous avons également mesuré les corrélations angulaires dans une source liquide très diluée en ions Yb.

##### 2/ Dispositifs expérimentaux

Le niveau 316 keV pris pour état intermédiaire permet d'étudier trois corrélations angulaires en différentiel : 63 - 177 keV, 63 - 198 keV et 63 - 308 keV (figure 5). Ces corrélations n'ont jamais été mesurées car, avec une sonde à scintillation, on ne peut séparer la raie 63 keV des raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  d'énergies respectives 50 et 57,5 keV. Pour les séparer, nous avons utilisé un détecteur Ge(Li) de  $4 \text{ cm}^2 \times 5 \text{ mm}$ . Seule la corrélation angulaire 63 - 308 keV a été étudiée. La longue durée de vie du niveau 316 keV impose une source peu intense afin d'éviter un trop grand taux de coïncidences accidentelles. Pour améliorer la précision statistique, nous avons travaillé avec deux photomultiplicateurs 56 AVP couplés à des NaI(Tl) de  $\varnothing 1,5 \times 2$  pouces faisant entre eux un angle de  $90^\circ$  (figure 6). Le détecteur Ge(Li) se déplace automatiquement sur une table de corrélation angulaire. Ainsi, lorsque celui-ci est sur une position, la mesure se fait simultanément à  $180^\circ$  pour le PM 1 et à  $90^\circ$  pour le PM 2, puis inversement lorsqu'il se trouve sur l'autre position.



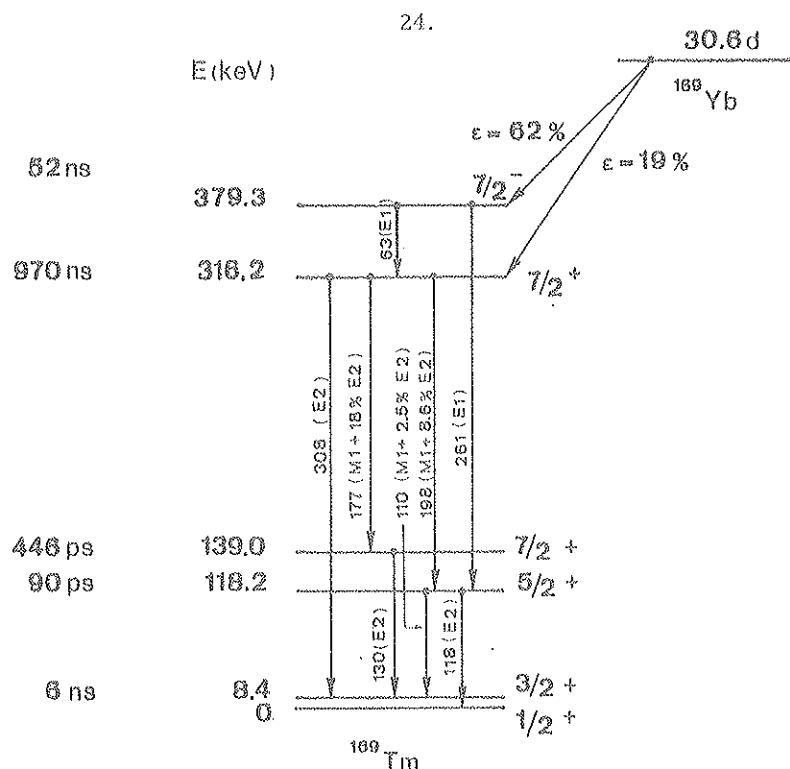


Figure 5 - Schéma de décroissance simplifié de  $^{169}\text{Yb}$  vers  $^{169}\text{Tm}$

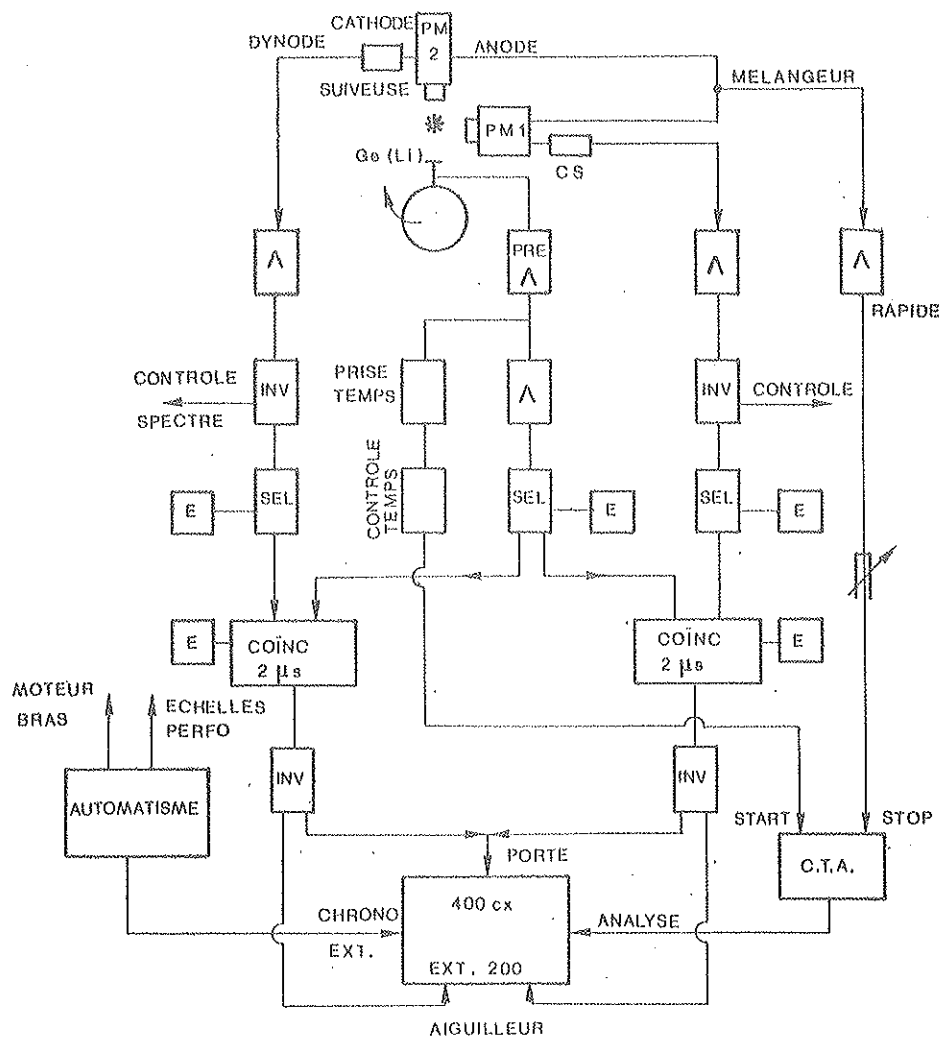


Figure 6 - Dispositif expérimental

Pour confirmer la mesure différentielle faite avec la source implantée, nous avons entrepris sur la même source, des mesures intégrales des corrélations angulaires 198 - 110 keV et 177 - 130 keV. Les raies  $\gamma$  de 110 et 130 keV ont été analysées avec un détecteur Ge(Li) de 30 cm<sup>3</sup>. La résolution en énergie de ce détecteur est nécessaire car la présence d'une raie de 118 keV (figure 7), en coïncidence avec la raie 198 keV, peut introduire une grande erreur dans la détermination des coefficients de la corrélation angulaire 198 - 110 keV, dans le cas d'une mauvaise sélection en énergie. Sur la figure 8 nous présentons le spectre délivré par un photomultiplicateur mettant en évidence la nécessité de ne prendre que les parties extrêmes du pic (177 - 198) keV dans les sélecteurs en énergie. Les coïncidences ont été mesurées à 0°, 45° et 90° et toutes les expériences faites à température ambiante.

## V. RESULTATS

### 1/ Source alliée.

Nous avons fait deux mesures différentielles indépendantes, l'une avec la source martelée, l'autre avec cette même source ayant subi un recuit à 660°C sous vide, afin de déterminer si le martelage pouvait modifier le réseau cristallin.

L'évaluation des mesures a montré qu'une forte perturbation est présente dans les deux sources. Elle se manifeste par une atténuation rapide de la fonction  $G_2(t)$ . Dans une structure cubique non magnétique, l'état fondamental du  $Tm^{3+}$  est un singulet (voir fig. 14, chap. IV) nécessairement dégénéré, ne possédant pas de moment magnétique permanent. L'éventualité d'une interaction magnétique statique est à écarter. Pour déterminer les grandeurs caractéristiques de l'interaction hyperfine, nous avons ajusté la formule :

$$G_2(t) = e^{-\lambda_2 t} \sum_{N=-2}^{+2} s_{2N} \cos(N \omega_0 t)$$

sur les points expérimentaux. Puisque la transition 63 keV est E1 pure, le seul coefficient de la corrélation angulaire 63 - 308 keV est  $A_2 = 0,2$ . Les résultats obtenus avec une fiabilité d'ajustage de 50% sont :

- pour la source non recuite :

$$1/\lambda_2 = (0,6 \pm 0,5) 10^{-7} \text{ s.} \quad \omega_0 = (55 \pm 5) \text{ M rad/s}$$

- pour la source recuite :

$$1/\lambda_2 = (1,2 \pm 0,8) 10^{-7} \text{ s} \quad \omega_0 = (55 \pm 5) \text{ M rad/s}$$

Si la différence des valeurs obtenues pour  $\lambda_2$  n'est pas significative, il est remarquable que l'ajustage donne la même valeur pour  $\omega_0$  dans les deux sources. Ceci montre que cette perturbation ne provient pas du martelage et que les deux mesures peuvent être traitées ensemble. Les figures 9 et 10 donnent les fiabilités du nouvel ajustage en fonction de  $\lambda_2$  et de  $\omega_0$  et la figure 11 représente le résultat global de l'ajustage. Les paramètres ainsi trouvés sont :

$$\omega_0 = (55 \pm 5) \text{ M rad/s}$$

$$\lambda_2 = (1,1 \pm 0,5) 10^7 \text{ s}^{-1}$$

Avec les valeurs de  $\lambda_2$  et  $\omega_0$  ainsi déterminées, la corrélation angulaire intégrale 177-130 keV serait atténuée d'un facteur  $G_2(\infty) = 0,992 \pm 0,004$ . Cette mesure, effectuée sur un alliage préparé dans les mêmes conditions, donne :  $G_2(\infty) = 0,97 \pm 0,03$ , en bon accord avec la mesure

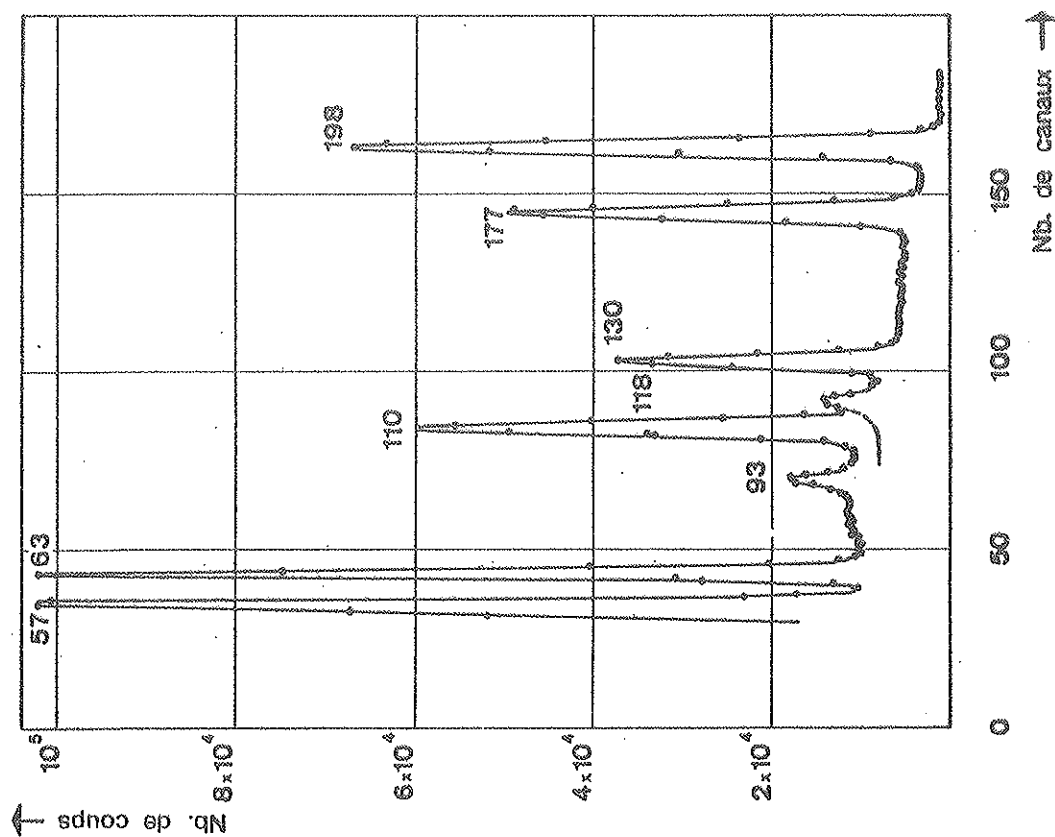


Figure 7. - Spectre délivré par le détecteur Ge(Li) de 30 cm<sup>3</sup>

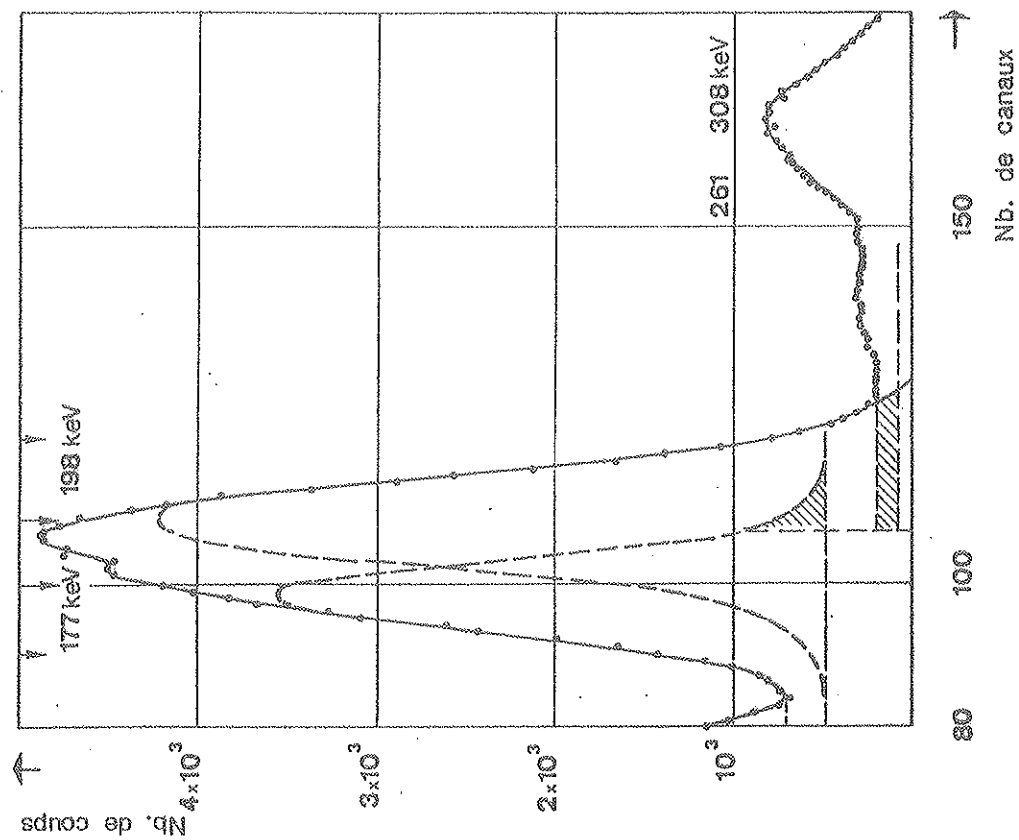


Figure 8. - Spectre NaI(Tl) et bandes sélectionnées. Les parties hachurées sont les contributions des autres pics sous le pic 198 keV

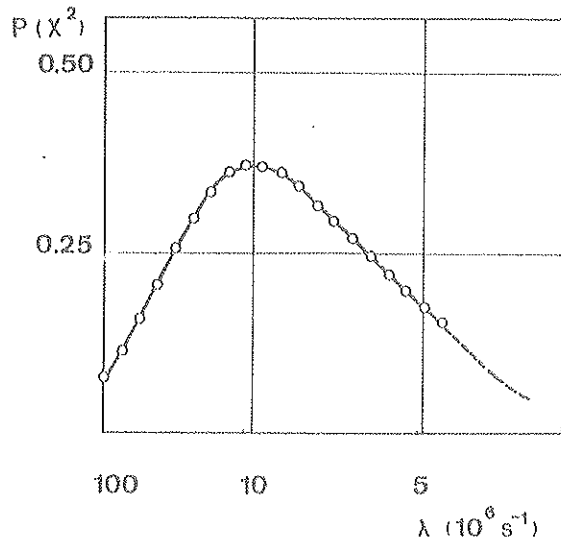


Figure 9 - Fiabilité de l'ajustage en fonction de  $\lambda$  pour une fréquence quadrupolaire de 55 Mrad/s

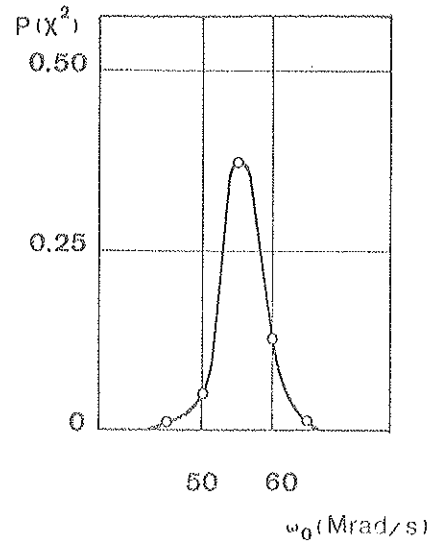


Figure 10 - Fiabilité de l'ajustage en fonction de la fréquence quadrupolaire pour  $\lambda = 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

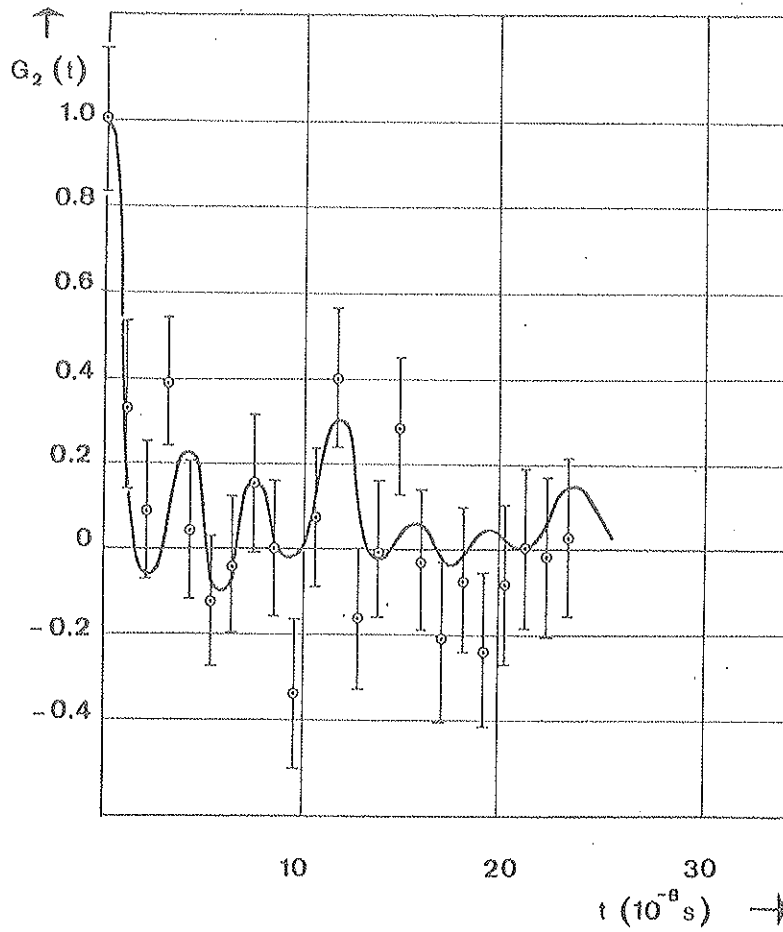


Figure 11 - Résultats de l'ajustage de la fonction  $G_2(t)$  sur les points expérimentaux dans le cas de la source alliée.

différentielle (la méthode d'évaluation est exposée dans le paragraphe V. 3). L'atténuation n'étant pas supérieure à l'erreur standard, on ne peut donner qu'une limite pour  $\lambda_2$ , déduite de l'erreur standard mesurée. En considérant  $\omega_0 = 55 \text{ Mrad/s}$ , on obtient  $\lambda_2 < 6.10^7 \text{ s}^{-1}$ .

## 2/ Source implantée

L'ajustage de la fonction  $G_2(t)$  a montré que la corrélation angulaire 63 - 308 keV était effacée dans un temps inférieur à 10 nanosecondes. La probabilité de l'ajustage est si faible que l'on ne peut attribuer une valeur à  $\omega_0$  et que seule une limite inférieure peut être donnée à  $\lambda_2$  :

$$\lambda_2 \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur limite implique que l'atténuation intégrale de la corrélation angulaire 177-130 keV est mesurable. Nous avons comparé les résultats des mesures des corrélations angulaires intégrales 198-110 keV et 177-130 keV obtenus dans les sources liquide et implantée. Cette précaution est indispensable car, pour tirer des conclusions d'une mesure intégrale, il faut connaître avec précision la corrélation angulaire non perturbée que l'on étudie. Le fait que dans les liquides les temps de relaxation sont courts, donc que l'atténuation provenant d'une interaction dépendant du temps est faible, permettra, par comparaison directe des mesures dans des sources liquide et implantée, d'éliminer toutes les incertitudes résultant d'une mauvaise évaluation des facteurs géométriques ou d'une mauvaise prise en considération de corrélations angulaires parasites.

## 3/ Evaluation des corrélations angulaires dans les sources liquide et implantée

Nous avons porté dans le tableau I les résultats corrigés des corrélations angulaires 198-110 keV et 177-130 keV mesurées dans les sources liquide et implantée.

Corrélation angulaire	Niveau intermédiaire	Source	$A_2 G_2$	$A_4 G_4$
(198-110) keV	118 (5/2)	liquide	$+0,337 \pm 0,008$	$-0,001 \pm 0,008$
		implantée	$+0,342 \pm 0,008$	$-0,007 \pm 0,008$
(177-130) keV	139 (7/2)	liquide	$+0,272 \pm 0,005$	$+0,036 \pm 0,012$
		implantée	$+0,255 \pm 0,006$	$+0,013 \pm 0,008$

Tableau I - Résultats de corrélations angulaires mesurées dans les sources liquide et implantée.

Outre l'atténuation des coefficients  $A_2$  et  $A_4$  des corrélations angulaires due à l'angle solide de détection, il faut tenir compte, pour la corrélation angulaire 198-110 keV des contributions :

- du Compton (1,1 %) de la raie 261 keV sous le pic 198 keV dans le détecteur NaI(Tl)
- du pic 118 keV (1,4 %) sous le pic 110 keV dans le détecteur Ge(Li). Ceci donne une corrélation angulaire avec la raie 198 keV dont le coefficient  $A_2 = -0,288 \pm 0,010$  publié par Günther et al. (14) influence beaucoup la valeur trouvée.

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par d'autres groupes. Dans le tableau II, nous avons reporté la compilation des facteurs  $A_2 G_2$  mesurés pour les deux corrélations dans une source liquide.

Corrélation angulaire	$A_2 G_2$	$G_2^{(\infty)}$	Détecteurs	Références
(198 - 110) keV	$0,338 \pm 0,007$ $0,347 \pm 0,006$ $0,341 \pm 0,003$ $0,340 \pm 0,006$		2 Ge(Li) Ge(Li) - NaI 3 Ge(Li) Ge(Li) - NaI	Becker, Steffen (12) Kaufmann et al. (13) Günther et al. (14) Notre mesure (liquide + implantée)
(177 - 130) keV	$0,253 \pm 0,008$ $0,268 \pm 0,010$  $0,272 \pm 0,005$	$0,985 \pm 0,013$  0,95 $0,956 \pm 0,012$ $0,983 \pm 0,015$ $0,964 \pm 0,021$	2 NaI ( $A_4 = 0$ ) 2 Ge(Li) 2 NaI Ge(Li) - NaI 3 Ge(Li) Ge(Li) - NaI	Koicki et al. (15)  Becker, Steffen (12) Bowman et al. (16) Kaufmann et al. (13) Günther et al. (14) Notre mesure (liquide)

Tableau II - Compilation de résultats sur des corrélations angulaires mesurées dans une source liquide dans la décroissance de  $^{169}\text{Yb}$ . Tous les ajustages, à l'exception de celui de Koicki et al. ont tenu compte du coefficient  $A_4 G_4$ . Pour évaluer  $G_2^{(\infty)}$  de la corrélation angulaire 177-130 keV,  $A_2 = 0,282 \pm 0,002$  a été accepté par tous les auteurs.

Nous n'avons pas déduit de valeur pour le facteur d'atténuation  $G_2$  affectant le coefficient  $A_2$  de la corrélation angulaire 198-110 keV car les résultats concernant le paramètre de mélange  $\delta^2$  de la raie 198 keV trouvés par mesure des coefficients de conversion et par mesure de corrélations angulaires<sup>(12, 13, 14, 15, 16)</sup> ne concordent pas suffisamment.

Il n'en est pas de même pour la corrélation angulaire 177-130 keV pour laquelle les mesures de  $\delta^2$  faites par Kel'man et al.<sup>(17)</sup> et Gunther et al.<sup>(14)</sup> sont en excellent accord et conduisent à un  $A_2$  égal à  $0,282 \pm 0,002$ , permettant de déduire  $G_2^{(\infty)}$ .

## VI. DISCUSSION

### 1/ Source liquide

A partir de la valeur de  $G_2^{(\infty)}$ , nous tirons celle de la constante de décroissance  $\lambda_2$  (tableau III). Pour évaluer le temps de relaxation (formule 60), nous admettons que l'intensité du champ instantané est celle de l'ion libre  $\text{Tm}^{3+}$  :  $\langle B_{\text{int}}^2 \rangle^{1/2} = 7,3 \text{ MG}$  (cf. paragraphe 3), prédominante devant les autres contributions. Le moment magnétique du niveau 139 keV<sup>(13)</sup> étant connu, nous trouvons :

$$\tau_c = (3 \pm 2) 10^{-13} \text{ s.}$$

Ce temps de relaxation dans une source liquide est en bon accord avec ceux trouvés pour différents sels de terres rares dissous dans des acides<sup>(18, 19, 20)</sup> et avec ceux que l'on peut déduire des facteurs  $G_2^{(\infty)}$  rassemblés dans le tableau III.

En incluant la contribution du gradient de champ électrique des couches 4f, nous devons écrire (formules 60 et 61) :

$$\lambda_k = \frac{1}{3} k(k+1) \omega_B^2 \tau_c \left[ 1 + \frac{9}{5} \cdot \frac{\omega_Q^2}{\omega_B^2} \left( 4 I(I+1) - k(k+1) - 1 \right) \right]$$

Source	Corrélation angulaire	Méthode	$A_2$ calculé	$A_2 G_2 (\infty)$ mesuré	$G_2 (\infty)$	$\lambda_2 (10^8 s^{-1})$	$\tau_c (10^{-13} s)$	Remarques
Liquide	177 - 130	Intégrale	$+0,282 \pm 0,002$	$+0,272 \pm 0,005$	$0,964 \pm 0,021$	$0,9 \pm 0,6$	$3 \pm 2$	
Alliage	63 - 308	Différentielle	0,200			$0,10 \pm 0,04$	$0,3 \pm 1$	$\omega_0 = 55 \pm 5$ Mrad/s
	177 - 130	Intégrale	$+0,282 \pm 0,002$	$+0,274 \pm 0,008$	$0,97 \pm 0,03$	$< 0,6$		Supposé : $Q_0(138) \approx Q_0(316)$
Implantée	63 - 308	Différentielle	0,200			$> 1$	$> 3,3$	
	177 - 130	Intégrale	$+0,282 \pm 0,002$	$+0,255 \pm 0,006$	$0,905 \pm 0,024$	$2,3 \pm 0,6$	$8 \pm 2$	Supposé : $\omega_0 \leq 55$ Mrad/s

Tableau III - Résultats trouvés par mesures intégrales et différentielles dans les diverses sources.

et corriger la valeur de  $\tau_c$  obtenue de 4% [ $I = 7/2$ ,  $k = 2$ ] compte-tenu du rapport  $\omega_Q/\omega_B$  (cf. parag. III). Nous n'effectuons pas cette correction car elle est noyée dans la précision attachée à la mesure de cette grandeur.

### 2/ Source implantée.

Ainsi que nous l'avons vu dans le paragraphe V, la mesure différentielle ne nous donne qu'une limite inférieure de la constante de décroissance  $\lambda_2$  de la corrélation angulaire. La source implantée étant considérée comme une solution solide diluée, nous admettons que le champ fluctuant instantané est celui du  $\text{Tm}^{3+}$ . Pour évaluer le temps de relaxation, il faut connaître le facteur  $g$  de l'état intermédiaire 316 keV de la corrélation angulaire 63-308 keV. Celui-ci n'étant pas mesuré, nous adoptons la prévision du modèle de Nilsson :  $g = +0,37$ . Avec cette valeur :  $\tau_c \geq 3,3 \cdot 10^{-13}$  s.

Le calcul du temps de relaxation à partir du facteur d'atténuation intégral  $G_2^{(\infty)}$  n'est possible que si la contribution d'une éventuelle perturbation quadrupolaire est connue. Puisque la mesure différentielle n'a pu mettre en évidence une telle interaction, nous pouvons supposer que sa fréquence est au plus égale à celle trouvée dans la source alliée. En portant dans (66) la valeur limite trouvée pour  $\lambda_2$  dans la mesure différentielle, l'influence d'une telle perturbation sur  $G_2^{(\infty)}$  s'avère inférieure à 0,5%, négligeable vis-à-vis de la précision expérimentale. La comparaison des coefficients  $A_2$  obtenus dans la source liquide et dans la source implantée, avant la correction d'angle solide de détection, montre que :

$$\tau_c (\text{implantée}) - \tau_c (\text{liquide}) = (5 \pm 2) \cdot 10^{-13} \text{ s.}$$

Cette quantité est indépendante des paramètres de mélange  $\delta^2$  et des conditions expérimentales. Le temps de relaxation est donc supérieur à celui existant dans la source liquide. En utilisant la valeur du facteur d'atténuation  $G_2^{(\infty)} = 0,905 \pm 0,024$ , on obtient :  $\tau_c = (8 \pm 2) \cdot 10^{-13}$  s., en accord avec la limite trouvée par la mesure différentielle et celle de H. Bernas et al. (21).

### 3/ Source alliée

La fréquence de la perturbation quadrupolaire dans la source alliée, permet de déduire l'énergie d'interaction quadrupolaire à température ambiante :  $eQ V_{zz} = 5 \cdot 10^{-7}$  eV. Si nous supposons que la déformation nucléaire dans l'état 316 ( $K = 7/2$ ) est identique à celle de la première bande rotationnelle, la valeur absolue du moment quadrupolaire, calculée par le modèle de Nilsson, serait  $\approx 2,5$  barns (cf. parag. III), d'où le gradient de champ électrique présent dans l'alliage

$$V_{zz} \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

Ce gradient de champ ne peut s'expliquer que si au moins une partie de l'ytterbium a précipité pour former un composé  $\text{Yb-Ag}_n$  de structure non cubique. Le gradient de champ n'ayant pas changé avec le recuit, nous devons admettre que cette formation est stable dans le réseau de l'argent. J. Pierre et R. Pauthenet<sup>(22)</sup> ont déjà noté que l'ytterbium dans l'argent ne donne pas naissance à un composé de structure cubique. Des diagrammes de phases des alliages dilués en terres rares dans l'argent et l'or, communiqués après l'achèvement de ce travail par K. A. Gschneidner et al. (Aimes Laboratory, Iowa) montrent qu'à la température ambiante, la solution solide  $\text{Yb-Ag}$  n'existe pas<sup>(23)</sup>. A la température eutectique ( $685^\circ\text{C}$ ), la solution contient 1,8% at. d'ytterbium. Par refroidissement, une transformation de structure en phase solide



amène la création dans l'argent d'un composé intermétallique dans lequel l'ytterbium est divalent mais dont la structure n'est pas déterminée.

Pour estimer le temps de relaxation il faut connaître le champ magnétique instantané agissant sur le noyau  $^{169}\text{Tm}$ . Il est d'environ 7 MG pour  $\text{Tm}^{3+}$  et peut être estimé à 4,2 MG d'après la configuration électronique  $4f^{13}$  du  $\text{Tm}^{2+}$ . Après capture K de l' $^{169}\text{Yb}$ , l'atome résiduel se trouve dans un état multi-ionisé qui se réduit très rapidement pour atteindre l'état stable. Le thulium se comporte comme un ion  $3^{+}$  dans un alliage intermétallique dans de l'argent mais l'examen de la systématique des températures eutectiques dans les composés terres-rares - argent a conduit le groupe d'Aimes à attribuer une légère tendance à la divalence pour le thulium dans l'argent<sup>(23)</sup>. Il n'est pas exclu que l'ion Tm se trouvant lié à un réseau stable dans lequel l'ytterbium est divalent, soit lui-même divalent. Les temps de relaxation correspondant à des états d'ionisation  $3^{+}$  et  $2^{+}$  seraient alors respectivement  $(0,3 \pm 0,1) 10^{-13} \text{ s.}$  ou  $\approx (1 \pm 0,3) 10^{-13} \text{ s.}$  La première valeur particulièrement courte semble donner une préférence à la seconde hypothèse.

F. T. Parker et J. C. Walker<sup>(27)</sup> ont montré que le champ effectif dans les composés intermétalliques de terres rares peut être très inférieur à celui de l'ion libre. Ils ont étudié en particulier des composés cubiques de néodymium par effet Mossbauer à basse température (4,2°K). Ces mesures montrent une dispersion des valeurs de champs effectifs : 1,76 MG pour  $\text{NdNi}_2$ , 2,95 MG pour  $\text{NdBi}$ , au lieu de  $\approx 4$  MG qui est la valeur de l'ion libre  $\text{Nd}^{3+}$ . Cette diminution et cette variation est davantage caractéristique d'un blocage plus ou moins partiel du moment orbital que d'un effet de valence. Contrairement au thulium, le couplage spin-orbite produit un état excité de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , assez bas pour être facilement perturbé par des champs cristallins. Bien qu'il ne puisse être exclu, le blocage du moment est moins probable pour notre composé éventuel  $\text{Yb} - \text{Ag}_n$ , à moins que sa structure n'engendre des champs cristallins très intenses.

## VII. CONCLUSION

Nos principaux résultats sont résumés dans le tableau III. De la différence des constantes de décroissance  $\lambda_2$  pour les sources alliée et implantée, on peut conclure à une différence de la microstructure autour de l'ion Yb. Ce changement ne peut être un effet de concentration (1,4 % at. pour la source alliée,  $\sim 0,14$  % at. pour la source implantée) car, même pour 0,1 % at., le diagramme de phase n'indique pas de solution solide à la température ambiante<sup>(23)</sup>. Nous interprétons la différence de microstructure par une précipitation au cours de la fabrication de notre alliage, car celui-ci, formé par fusion dans un four à induction, a été refroidi très lentement ce qui a favorisé la formation du composé  $\text{Yb Ag}_5$  non cubique. Nos deux mesures faites dans la source alliée confirment la stabilité de ce composé vis-à-vis d'un traitement thermique.

Des conclusions semblables peuvent être tirées de deux mesures récentes faites sur  $^{169}\text{Yb}$  implanté dans le fer. Une mesure de H. Ravn et al.<sup>(24)</sup> montre que la microstructure autour des ions Yb implantés ne change pas pour des concentrations variant approximativement de 0,014% à 14% at., couvrant largement notre gamme de concentrations. En revanche, ces auteurs ont observé une précipitation de l'ytterbium après un recuit à 200°C dans une source, dont la dose d'implantation  $5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$  correspond à la concentration de notre alliage<sup>(25)</sup>. De même, A. J. Becker et R. M. Steffen<sup>(26)</sup> étudiant l'influence de la température sur la perturbation des corrélations angulaires dans le  $^{169}\text{Tm}$  implanté dans le fer, ont montré qu'après un recuit à 425°C, on ne retrouve pas la perturbation initialement mesurée à la température ambiante.

## CHAPITRE IV

CORRELATIONS ANGULAIRES PERTURBEES DU  $^{169}\text{Tm}$   
 DANS UN GRENAT D'YTTERBIUM

## I. INTRODUCTION

Un grenat de terre rare est un composé ferrimagnétique de formule  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{O}_3$  où M désigne un élément de la famille des terres rares. La structure grenat fut découverte en 1956 par F. Bertaut et F. Forrat<sup>(28)</sup>. En 1957, R. Pauthenet<sup>(29)</sup> présente la première étude systématique des propriétés magnétiques de ces ferrites.

Dès leur apparition, les grenats ont été utilisés dans les techniques d'hyperfréquences en leur rendant accessible le domaine des puissances élevées (télécommunication, radar, accélérateur pulsé, satellite, ...). Ils ont aussi permis la réalisation d'appareils micro-ondes spécifiques (limiteurs, ...) <sup>(30)</sup>. L'étude du comportement magnétique de l'ion terre rare dans ces composés présente de ce fait un intérêt fondamental. Depuis 1957, de nombreux travaux ont été réalisés sur une grande variété de grenats par diverses méthodes : mesure de susceptibilité, résonance ferrimagnétique, diffraction de neutrons, effet Mössbauer, corrélation angulaire perturbée (C.A.P.) ... Il est intéressant de comparer les résultats qu'elles donnent car aucune n'atteint directement le moment magnétique de l'ion étudié.

Les mesures de corrélations angulaires perturbées que nous avons entreprises sur le  $^{169}\text{Tm}$  dans un grenat d'ytterbium (Yb. I. G. = Ytterbium iron garnet) complètent celles déjà réalisées sur le même élément mais dans deux grenats voisins : Lu. I. G. et Tm. I. G.

## II. GENERALITES SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES GRENATS DE TERRES RARES.

Les ions Fe, trivalents, se répartissent sur deux réseaux a et d dans le rapport 2/3. Ces deux sites sont caractérisés respectivement par des distributions de symétrie tétraédrique et octaédrique des ions oxygène environnants (figure 12).

Le couplage a-d ferrimagnétique, produit une aimantation résultante non nulle  $\vec{M}_{\text{Fe}}$ . Sur un troisième réseau, c, les moments magnétiques des ions terre rare, trivalents également, s'alignent antiparallèlement à  $\vec{M}_{\text{Fe}}$ .

La densité d'aimantation des ions d produit sur un site a, un champ moléculaire de 5,7 MOe à la température ambiante. Les deux réseaux sont ainsi très fortement couplés.  $\vec{M}_{\text{Fe}}$  est pratiquement indépendant de la terre rare présente; son comportement en fonction de la température et sa grandeur sont correctement décrits par l'aimantation d'Y. I. G., puisque l'yttrium est non magnétique. Le champ d'échange induit par  $\vec{M}_{\text{Fe}}$  sur un ion terre rare est d'un ordre de grandeur inférieur ( $H_{\text{ech}} \sim 200$  kOe) et varie peu d'un grenat à l'autre. Enfin, les interactions terre rare - terre rare sont considérées comme négligeables.

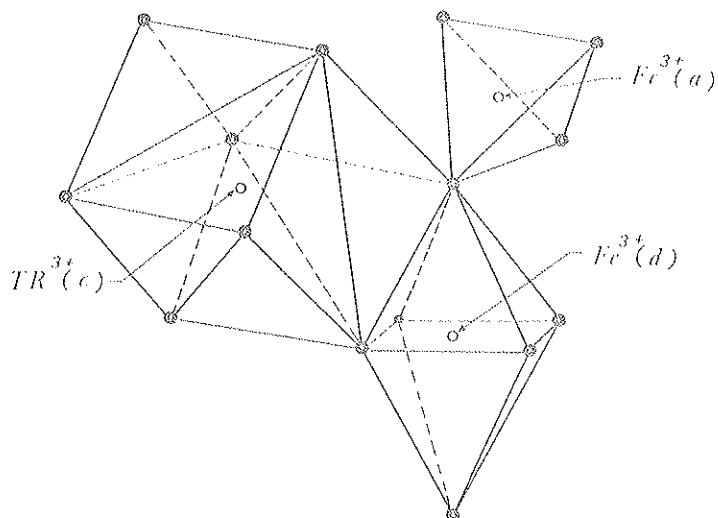


Figure 12 - Représentation des trois sites (a) a, d et c de fer et de terre rare (T. R.) et des ions  $O^{2-}$  les définissant (d'après M. A. Gilileo et S. Geller <sup>(31)</sup>).

L'interaction a-d détermine le point de Néel compris entre 540 et 570 °K selon le grenat. En abaissant la température, l'alignement des moments magnétiques des ions terre rare augmente, l'aimantation de l'échantillon diminue, s'annule à une température  $T_c$  et change de signe au-dessous.  $T_c$  est appelée "température de compensation" et varie d'un grenat à l'autre.

Le cristal est de structure cubique et la direction de facile aimantation est généralement parallèle à l'axe de symétrie d'ordre trois  $[1, 1, 1]$ . Les ions terre rare occupent les centres de dodécaèdres non réguliers, définis par huit ions oxygène  $O^{2-}$  que l'on peut représenter par des cubes légèrement distordus (figure 12). Les six orientations possibles de ces cubes par rapport aux axes du cristal déterminent six sites cristallographiques se déduisant deux à deux l'un de l'autre par réflexion dans les plans (110), (101) et (011)<sup>(32)</sup>. La figure 13 représente deux quadrants de l'ellipsoïde du facteur spectroscopique magnétique  $g$ , associés à deux sites ; les orientations des quatre autres s'obtiennent par rotation de  $2\pi/3$  autour de l'axe  $[1, 1, 1]$ . Si la direction

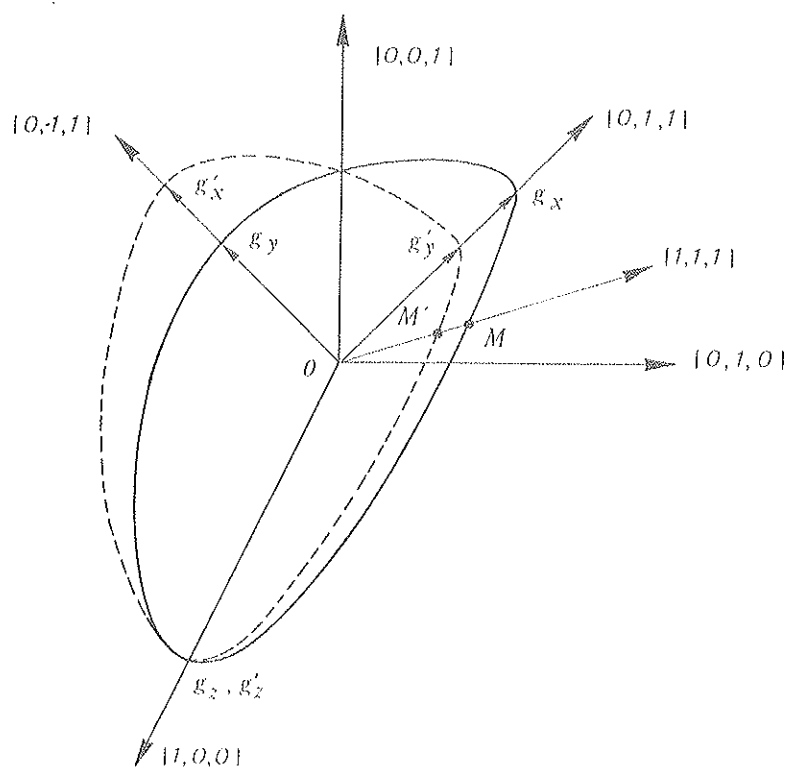


Figure 13 - Deux orientations du tenseur  $g$  d'un ion terre rare, définies par les ellipsoïdes d'axes  $(g_x, g_y, g_z)$  en trait plein, et  $(g'_x, g'_y, g'_z)$  en pointillés. Les points M et M' différencient les moments magnétiques de ces deux sites lorsque l'aimantation est parallèle à l'axe  $[1, 1, 1]$ .

est parallèle à  $[1, 1, 0]$ , ces six sites cristallographiques se regroupent en quatre sites magnétiques peuplés dans les rapports  $2 : 2 : 1 : 1$  ; par contre, si la direction d'aimantation est parallèle à  $[1, 1, 1]$ , il ne subsiste plus que deux sites magnétiques également peuplés.

### III. OBJET DE L'ETUDE.

Nous reportons dans le tableau IV des résultats concernant le thulium sur le réseau de terre rare dans Tm.I.G. et Lu.I.G. Les nôtres, obtenus dans Yb.I.G. leur seront comparés.

Grenat	R é s u l t a t s				Références
	Grandeurs	77°K	300°K	Méthode exper.	
Tm . I . G .	$M_{Tm} (\mu_B)$	0,95	0,42	A	R. Pauthenet (29)
		0,89	0,24	A	S. Geller et al. (33)
			0,26	A	J. Perel et M. Schieber (34)
			0,19	N	F. Tchéou et al. (35)
	$H_{ech} (kOe)$		189	S	S. Geller et al. (33)
			$174 \pm 16$	A	R. Z. Levitin et al. (36)
			$196 \pm 14$	A	M. E. Caspari et al. (37)
	$H_{int}^1 (kOe)$	570		M	R. L. Cohen (38)  (les indices 1 et 2 sont relatifs aux deux sites, différentiables par cette méthode)
	$H_{int}^2 (kOe)$	1240			
	$\sim \frac{1}{4} eQ V_{zz}^1 (10^{-7} eV)$	0,7			
	$\sim \frac{1}{4} eQ V_{zz}^2 (10^{-7} eV)$	0			
Lu . I . G .	$H_{int} (kOe)$	$523 \pm 75$	$206 \pm 30$	C.A.P.	S. Koicki et al. (15)
	$H_{ech} (kOe)$		$157 \pm 16$		
	$\tau_c (10^{-12} s.)$	$1.8 \pm 0.4$	$0,38 \pm 0,10$		
	$\beta$		$5,4 \pm 0,8$		

**TABEAU IV** - Compilation des résultats obtenus par mesures d'aimantation (A), de susceptibilité (S), diffraction neutronique (N) et d'interactions hyperfines (Mossbauer (M) et C.A.P.) sur  $Tm^{3+}$  dans Tm.I.G. et Lu.I.G.

Pour utiliser un même langage, nous utiliserons le champ magnétique  $H(Oe)$  plutôt que le champ d'induction  $B(T)$ . Dans les expressions littérales (chap. I et II) nous remplacerons pour cela  $B$  par  $H$ ,  $\mu_0/4\pi$  par 1, et nous exprimerons les autres grandeurs en unités C.G.S.

Avec la valeur  $\langle r^{-3} \rangle_{4f} = 12,5 \pm 0,7$  u. a. <sup>(10)</sup> que nous avons acceptée précédemment (chap. III, parag. III), la relation entre champ magnétique hyperfin  $H_{hf} (= H_{int})$  et moment magnétique  $M_{Tm}$  de l'ion  $Tm^{3+}$  s'écrit :

$$H_{hf} = (1,04 \pm 0,06) M_{Tm}$$

où  $H_{hf}$  est exprimé en MOe et  $M_{Tm}$  en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ). Nous calculons aussi, le coefficient de multiplication paramagnétique de l'ion libre  $Tm^{3+}$  à 300°K :

$$\beta^{\text{cal}} = 5,45 \pm 0,25$$

en bon accord avec la valeur expérimentale de S. Kolicki et al.

A la température ambiante, les résultats concordent dans la limite des erreurs expérimentales. La valeur du moment magnétique obtenue à température ambiante par R. Pauthenet est certainement due à la composition de l'échantillon dont 90 % seulement est de structure grenat. Depuis, les conditions de fabrication se sont améliorées.

A basse température par contre, les moments magnétiques du thulium dans Tm. I. G. et Lu. I. G. sont en désaccord. La valeur moyenne des champs internes mesurés par R. L. Cohen donne  $M_{\text{Tm}} = 0,87 \mu_B$  dans Tm. I. G. en accord avec R. Pauthenet et S. Geller et al. En référence, nous signalons que S. Ofer et al. <sup>(39)</sup> ont réévalué le spectre d'absorption Mössbauer obtenu par R. L. Cohen et ont déduit  $M_{\text{Tm}} = 0,98 \pm 0,08 \mu_B$ .

Dans le grenat de lutétium, la mesure de corrélation angulaire perturbée conduit à une valeur beaucoup plus faible  $M_{\text{Tm}} = 0,5 \pm 0,1 \mu_B$ . On pourrait attribuer cet écart à une différence de structure autour de l'ion thulium comme semble l'indiquer l'orientation différente de l'axe de facile aimantation dans ces deux cristaux. Dans Tm. I. G. cette direction est parallèle à  $[1,1,1]$  tandis que dans Lu. I. G. elle s'oriente selon  $[1,0,0]$ . Dans le premier grenat  $\text{Tm}^{3+}$  peuple deux sites magnétiques dans un rapport de 1 : 1 ; dans le second, deux sites sont occupés mais dans le rapport 2 : 1.

En conséquence, ignorant l'anisotropie du thulium et celle-ci pouvant être différente dans les deux grenats, on ne peut comparer directement les valeurs des champs internes obtenus ici par effet Mössbauer et C. A. P. Par contre, les mesures d'aimantation de S. Geller et al., et R. Pauthenet qui atteignent des valeurs moyennes de moments magnétiques ioniques dans Tm. I. G. révèlent effectivement l'écart de comportement du thulium dans ces deux grenats.

Les mesures de corrélations angulaires perturbées que nous avons effectuées dans Yb. I. G. peuvent être comparées à la mesure Mössbauer puisque dans ce cristal l'axe de facile aimantation est également dirigé selon  $[111]$ .

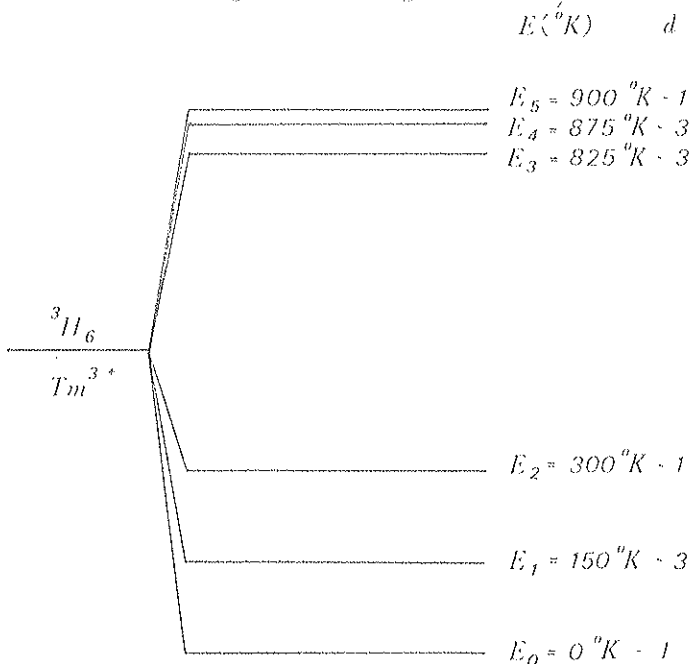


Figure 14 - Schéma des niveaux électroniques du multiplet fondamental du  $\text{Tm}^{3+}$  dans Tm. I. G. selon M. Schieber et al. <sup>(41)</sup>. E représente l'énergie en  $^{\circ}\text{K}$  et d, la multiplicité de l'état. A l'énergie  $E_2$  on trouve deux états singulets superposés.

Enfin, signalons les travaux de K. R. Lea <sup>(40)</sup> et al. qui ont calculé l'action d'un champ cristallin cubique sur les sous-états des multiplets J dus à des électrons f. M. Schieber et al. <sup>(41)</sup> en déduisent la séquence des niveaux électroniques du multiplet fondamental  $^3H_6$  de  $\text{Tm}^{3+}$  (figure 14) en ajustant les deux paramètres du problème (échelle d'énergie et rapport des termes d'ordre 4 et 6 du potentiel cristallin) de façon à représenter les valeurs expérimentales de la susceptibilité de cet ion dans Tm. I. G. entre  $0^{\circ}\text{K}$  et  $1000^{\circ}\text{K}$ .

#### IV. EXPERIENCE

##### 1/ Source

Des échantillons polycristallins ( $\phi$  2mm x 5 mm) de grenat d'ytterbium naturel ont été préparés par M. Maréchal, au Laboratoire de Cristallogénèse du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, et irradiés dans des flux de  $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  à Saclay. Ils n'ont été utilisés que plusieurs semaines après leur irradiation. L'activité restante provient alors uniquement de  $^{169}\text{Yb}$ .

##### 2/ Dispositifs expérimentaux

Nous avons utilisé essentiellement la technique des corrélations angulaires intégrales déjà brièvement décrite dans le chapitre III. Seule la corrélation angulaire 177-130 keV a été étudiée. Certaines mesures ont été réalisées avec un système de coïncidences triple lent-rapide (figure 15), afin de diminuer le taux de coïncidences accidentelles. Pour les autres, un système lent a été suffisant.

##### 3/ Déroulement des mesures

Nous avons fait des mesures aux températures ambiante et de l'azote liquide, avec et sans champ extérieur. Afin de polariser l'échantillon, nous l'avons placé entre les pôles d'un petit électro-aimant. Pour travailler à  $77^\circ\text{K}$ , l'ensemble a été placé dans la queue d'un cryostat et baignait dans l'azote liquide. Les angles de mesures étaient  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  et  $180^\circ$  et les champs de polarisation alternativement dirigés vers le haut et vers le bas. Toutes les mesures ont été faites dans la même géométrie. Dans le cas des mesures sans champ extérieur, les pôles de l'aimant étaient remplacés par des pièces identiques de cuivre pour éviter toute polarisation accidentelle. La géométrie de l'appareillage introduit une atténuation supplémentaire de la corrélation angulaire, qui s'ajoute à celle due à l'angle solide de détection. Pour corriger des diffusions et absorptions créées par la présence du cryostat et des pôles de l'aimant, nous avons mesuré la corrélation angulaire 177-130 keV dans une source liquide placée hors et dans le dispositif expérimental. Chaque fois que cela a été nécessaire, l'échantillon a été démagnétisé en le maintenant plusieurs heures à une température plus élevée que le point de Néel ( $\sim 540^\circ\text{K}$  pour Yb, I. G.).

#### V. METHODES D'ANALYSE

Nous pouvons raisonnablement penser que les gradients de champs électriques statiques sont du même ordre à l'endroit du noyau  $^{169}\text{Tm}$  dans Tm, I. G. et Yb, I. G. Les énergies d'interactions quadrupolaires mesurées par R. L. Cohen (tableau IV) sont suffisamment faibles pour nous permettre de négliger l'atténuation de la corrélation angulaire 177-130 keV qui en résulte à  $77^\circ\text{K}$ , et à fortiori à  $300^\circ\text{K}$ .

Les sources de perturbation proviennent donc des champs fluctuant et statiques magnétiques dont les énergies d'interaction seront notées respectivement  $\omega_f \hbar$  et  $\omega_L \hbar$ . Les conditions de validité de la théorie de A. Abragam et P. Pound s'écrivent  $\omega_f^2 \tau_c^2 \ll 1$ ,  $\omega_L \tau_c \ll 1$  et  $\omega_f^2 \tau_c \ll \omega_L$ . Dans notre cas, cette dernière condition n'est pas réalisée. A  $77^\circ\text{K}$  par exemple, avec  $H_f \sim 7 \cdot 10^6 \text{ Oe}$ ,  $H_L^Z \sim 5 \cdot 10^5 \text{ Oe}$  et  $\tau_c \sim 4 \text{ ps}$ , nous avons :  $\omega_f^2 \tau_c (\sim 7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}) \sim \omega_L (\sim 9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1})$ . Cependant, on montre<sup>(42)</sup> que l'on peut utiliser la théorie de A. Abragam et P. Pound lorsque la fluctuation est de symétrie sphérique ou cylindrique, comme c'est le cas dans un grenat.

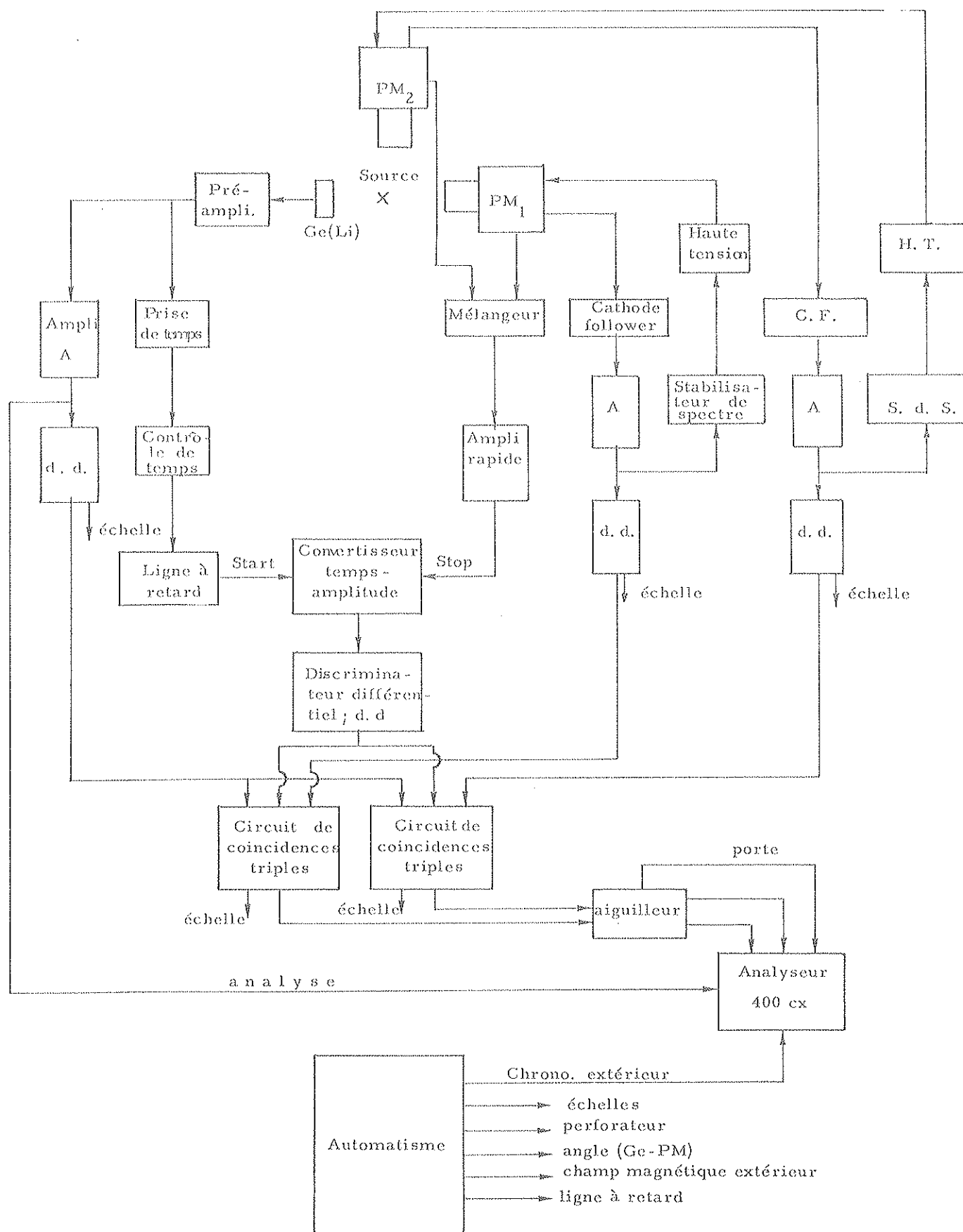


FIGURE 15 - Schéma du dispositif expérimental utilisant une voie rapide

1/ Mesure avec champ extérieur

Pour un échantillon polarisé par un champ magnétique extérieur  $H_{\text{ext}}$ , perpendiculairement au plan de détection, la corrélation angulaire différentielle s'écrit :

$$W_{\perp}(0, +H_{\text{ext}}, t) = 1 + \sum_k b_k e^{-\lambda_k t} \cos k(\theta + \omega_L t)$$

avec :

$$\omega_L = \frac{g_I \mu_N H_{\text{eff}}^z}{\hbar}$$

$H_{\text{eff}}^z$  est le champ statique orienté à l'endroit du noyau. Si les termes d'ordre  $k \geq 4$  sont négligeables :

$$b_2 \approx \frac{3 \Lambda_2}{4 + \Lambda_2}$$

Le facteur exponentiel traduit la présence d'une interaction dépendante du temps. En mesure intégrale, on détecte alors :

$$W_{\perp}(0, +H_{\text{ext}}, \infty) = 1 + b_2 G_2^{(\infty)} \cos 2(\theta + \Delta\theta)$$

Le facteur d'atténuation intégral et la rotation de la corrélation angulaire s'expriment par :

$$G_2^{(\infty)} = \frac{1}{1 + \lambda_2 \tau_N} \sqrt{\frac{1}{1 + \left( \frac{2 \omega_L \tau_N}{1 + \lambda_2 \tau_N} \right)^2}}$$

$$2 \Delta\theta = \arctg \frac{2 \omega_L \tau_N}{1 + \lambda_2 \tau_N}$$

Ces deux grandeurs nous permettent de tirer  $\lambda_2$  et  $\omega_L$ .

En remarquant que :

$$\cos 2 \Delta\theta = \frac{1}{\sqrt{1 + \left( \frac{2 \omega_L \tau_N}{1 + \lambda_2 \tau_N} \right)^2}}$$

et en posant :

$$G_2^{(\infty)} = \frac{1}{1 + \lambda_2 \tau_N} \cdot \frac{1}{1 + \left( \frac{2 \omega_L \tau_N}{1 + \lambda_2 \tau_N} \right)^2}$$

Nous tirons des mesures à  $90^\circ$  et  $180^\circ$ .

$$\frac{W_{\perp}(180^\circ, +H_{\text{ext}}, \infty) - W_{\perp}(90^\circ, +H_{\text{ext}}, \infty)}{\frac{1}{2} [W_{\perp}(180^\circ, +H_{\text{ext}}, \infty) + W_{\perp}(90^\circ, +H_{\text{ext}}, \infty)]} = 2 b_2 G_2^{(\infty)} \quad (67)$$

et des mesures à  $135^\circ$  :

$$R = \frac{W_{\perp}(135^\circ, +H_{\text{ext}}, \infty) - W_{\perp}(135^\circ, -H_{\text{ext}}, \infty)}{\frac{1}{2} [W_{\perp}(135^\circ, +H_{\text{ext}}, \infty) + W_{\perp}(135^\circ, -H_{\text{ext}}, \infty)]} = 2 b_2 G_2^{(\infty)} \frac{2 \omega_L \tau_N}{1 + \lambda_2 \tau_N} \quad (68)$$

De ces deux quantités expérimentales, nous pouvons déduire  $\omega_L$  et  $\lambda_2$ , c'est-à-dire le champ effectif statique résultant de la polarisation de la source  $H_{\text{eff}}^z$  et le temps de corrélation  $\tau_c$ .



## 2/ Mesure sans champ extérieur

Dans un échantillon polycristallin, les aimantations des domaines magnétiques sont dirigées dans toutes les directions de l'espace. Les champs effectifs statiques à l'endroit des noyaux sont donc orientés aléatoirement. Dans une mesure intégrale, la rotation de la corrélation angulaire n'est pas observable directement mais se manifeste dans le facteur d'atténuation intégral donné par :

$$G_2(\infty) = \frac{1}{5} \frac{1}{1 + \lambda_2 \tau_N} \left[ 1 + \frac{2}{1 + \left( \frac{\omega_L \tau_N}{1 + \lambda_2 \tau_N} \right)^2} + \frac{2}{1 + \left( \frac{2 \omega_L \tau_N}{1 + \lambda_2 \tau_N} \right)^2} \right] \quad (69)$$

expression de même structure mathématique que (63) ou (65).

Des taux de coïncidences à  $90^\circ$  et  $180^\circ$  nous calculons l'anisotropie de la corrélation angulaire :

$$\mathcal{A} = \frac{W(180^\circ, \infty) - W(90^\circ, \infty)}{W(90^\circ, \infty)}$$

d'où l'on tire :

$$\Lambda_2 G_2(\infty) = \frac{2\mathcal{A}}{3 + \mathcal{A}}$$

Une telle mesure ne nous permet pas d'atteindre indépendamment les valeurs du champ effectif statique et du temps de corrélation. Il nous faudra introduire l'une pour obtenir l'autre.

## VI. RESULTS

### 1/ Mesures dans une source liquide

Afin de tester le bon fonctionnement de l'électronique, nous avons entrepris une mesure de l'anisotropie dans une solution diluée de chlorure d'ytterbium. Le coefficient  $\Lambda_2$  expérimental de la corrélation angulaire vaut :

$$\Lambda_2^{\text{exp}} = 0,261 \pm 0,003$$

Après correction d'angle solide de détection ( $J_2(\Omega) = 0,926$ ) ce coefficient devient :

$$\Lambda_2^{\text{cor}} = 0,282 \pm 0,006$$

d'où l'on déduit pour notre source liquide :

$$G_2(\infty) = \frac{1}{1 + \lambda_2 \tau_N} = 1,00 \pm 0,03$$

En négligeant de nouveau la contribution du gradient de champ électrique fluctuant, nous obtenons

$$\tau_c \leq 2 \cdot 10^{-13} \text{ s.}$$

ce qui est en accord avec une mesure décrite précédemment (chap. III, tableau III).

Une mesure identique avec la même source liquide placée entre les pôles de l'aimant à l'intérieur du cryostat nous a donné :

$$\Lambda_2^{\text{exp}} = 0,248 \pm 0,03$$

L'atténuation introduite par la géométrie de l'aimant est donc :

$$J_2 = 0,95 \pm 0,01$$

## 2/ Mesures avec champs polarisants

Nous avons traité nos résultats graphiquement. Un exemple du procédé d'extraction est présenté sur la figure 16 où sont tracées en fonction du temps de relaxation, les courbes donnant le champ effectif statique orienté. Elles sont paramétrisées par les valeurs expérimentales de l'atténuation  $G_2(\infty)_\perp$  et du coefficient  $R$  [cf. formules (67) et (68)]. Les erreurs indiquées sont maximisées puisque le traitement considère les mesures de  $G_2(\infty)_\perp$  et de  $R$  comme indépendantes.

Nous avons porté dans le tableau IV les résultats de nos mesures avec champs polarisants.

Température °K	$H_{ext}$ Oe	$G_2(\infty)_\perp$	$R$	$H_{eff}$ kOe	$\tau_c$ $10^{-12}$ s.
300	1000	$0,800 \pm 0,015$	$0,080 \pm 0,005$	$204 \pm 20$	$1,0 \pm 0,2$
	4500	$0,812 \pm 0,026$	$0,083 \pm 0,008$	$204 \pm 30$	$0,87 \pm 0,32$
	7500	$0,832 \pm 0,020$	$0,0617 \pm 0,0050$	$150 \pm 19$	$0,97 \pm 0,22$
77	4500	$0,502 \pm 0,017$	$0,0933 \pm 0,0007$	$505 \pm 30$ $- 20$	$3,7 \pm 0,3$
	7500	$0,476 \pm 0,034$	$0,0827 \pm 0,0018$	$510 (100)$	$4,5 (1,5)$

TABLEAU V - Résultats expérimentaux déduits des mesures avec champs extérieurs

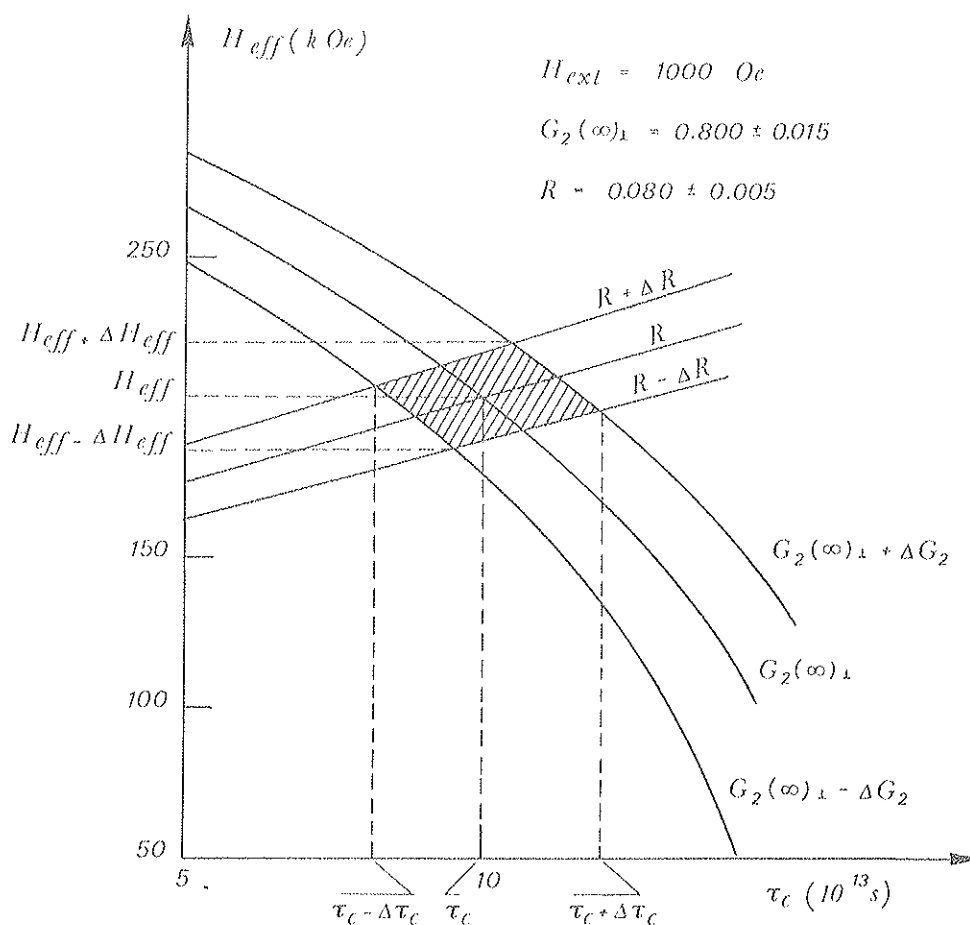


Figure 16 - Exemple d'extraction des résultats

En présence d'un champ extérieur, les orientations relatives des moments magnétiques et des champs hyperfins sont représentées sur la figure 17. Cette géométrie est valable aux deux températures puisque le grenat de thulium n'a pas de point de compensation<sup>(38)</sup>.

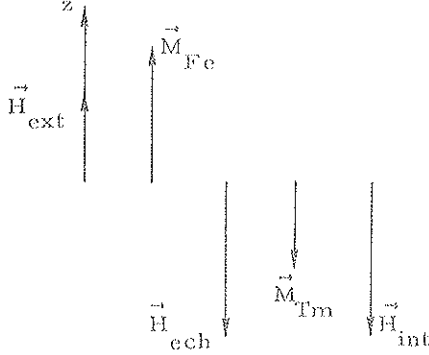


Figure 17

Orientations relatives des divers moments et champs dans un grenat au-dessus de la température de compensation.

Le champ effectif mesuré est la somme vectorielle :

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_{\text{int}} + \vec{H}_{\text{ext}}$$

soit :

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{int}}^z - H_{\text{ext}}$$

que l'on peut encore écrire :

$$H_{\text{eff}} = -\beta H_{\text{ext}} + (\beta - 1) \frac{2(g_J - 1)}{g_J} H_{\text{ech}}$$

puisque, rappelons-le, le champ d'échange moléculaire n'a pas d'existence physique à l'endroit du noyau.

La contribution  $H_{\text{int}}^z$  est le champ interne statique produit par la couche 4f polarisée par le champ :  $\left[ \frac{2(g_J - 1)}{g_J} H_{\text{ech}} - H_{\text{ext}} \right]$  ; soit :

$$H_{\text{int}}^z = H_{\text{eff}} + H_{\text{ext}} = (\beta - 1) \left[ \frac{2(g_J - 1)}{g_J} H_{\text{ech}} - H_{\text{ext}} \right]$$

En utilisant les valeurs de l'ion libre,  $g_J = 7/6$  et  $\beta = 5,45 \pm 0,25$ , nous sommes en mesure de calculer la valeur du champ d'échange à la température ambiante. Nous obtenons ainsi des trois mesures à 300°K :

$H_{\text{ech}} = 164,5 \pm 24,7 \text{ kOe}$	pour $H_{\text{ext}} = 1000 \text{ Oe}$
$180 \pm 33 \text{ kOe}$	pour $H_{\text{ext}} = 4500 \text{ Oe}$
$150 \pm 21,8 \text{ kOe}$	pour $H_{\text{ext}} = 7500 \text{ Oe}$

dont la valeur moyenne pondérée est :

$$H_{\text{ech}} = 162 \pm 15 \text{ kOe}$$

est en excellent accord avec les valeurs de S. Koicki et al. et R. Z. Levitin et al. (cf. tableau IV).

Lorsque le champ extérieur tend vers zéro, il ne subsiste plus que la polarisation induite par le champ d'échange. Elle produit un champ interne que nous noterons :

$$H_{\text{int}} = \lim_{H_{\text{ext}} \rightarrow 0} (H_{\text{int}}^z)$$

$$H_{\text{int}} = H_{\text{eff}} + \beta H_{\text{ext}}$$

Nous distinguerons cette valeur du champ interne de celle produite dans un champ extérieur nul ; en effet dans un échantillon doué d'anisotropie magnétique nous aurons :

$$H_{\text{int}} \neq (H_{\text{int}})_{H_{\text{ext}}=0}$$

En utilisant toujours  $\beta = 5,45 \pm 0,25$ , nous obtenons la valeur

$$H_{\text{int}} = (205 \pm 13) \text{ kOe}$$

également en excellent accord avec S. Koicki et al.

Nous pouvons alors déduire le moment magnétique à la température ambiante de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  dans un grenat d'ytterbium :

$$M_{\text{Tm}}(300^\circ\text{K}) = (0,197 \pm 0,024) \mu_B$$

Le champ d'échange suit la dépendance en température de la résultante des moments magnétiques des réseaux de fer. Des courbes d'aimantation  $M(T)$  du grenat d'yttrium, nous tirons le rapport  $M(77^\circ\text{K})/M(300^\circ\text{K}) = 1,38$  (29, 33). Ainsi :

$$H_{\text{ech}}(77^\circ\text{K}) = (224 \pm 21) \text{ kOe}$$

De la mesure la plus précise effectuée à basse température, nous tirons :

$$\beta(77^\circ\text{K}) = 9,6 \pm 1,4$$

et encore :

$$H_{\text{int}} = (548 \pm 37) \text{ kOe}$$

d'où nous déduisons :

$$M_{\text{Tm}}(77^\circ\text{K}) = (0,53 \pm 0,07) \mu_B$$

Enfin les valeurs du temps de relaxation déduites de nos mesures sont :

$$\begin{aligned} - \text{à } 300^\circ\text{K, la valeur moyenne pondérée : } & \tau_c = (9,8 \pm 1,4) 10^{-13} \text{ s.} \\ - \text{à } 77^\circ\text{K, la valeur la plus précise : } & \tau_c = (3,7 \pm 0,3) 10^{-12} \text{ s.} \end{aligned}$$

### 3/ Mesures sans champ extérieur

La présence d'anisotropie magnétique se manifeste par une dépendance angulaire par rapport aux axes locaux d'orientation du moment magnétique de l'ion, donc du champ hyperfin. Dans un échantillon polycristallin polarisé, la valeur de ce moment est distribuée uniformément entre les deux valeurs extrêmes correspondant au plus petit et au plus grand des axes de l'ellipsoïde d'anisotropie. Dans ces conditions, les champs mesurés peuvent être différents de ceux obtenus dans un échantillon non polarisé. En effet, dans ce cas, l'orientation de l'axe de facile aimantation par rapport aux axes cristallins est la même dans chaque domaine magnétique et définit ainsi une ou plusieurs valeurs discrètes de champs internes.

Nous avons mesuré l'anisotropie de la corrélation angulaire 177-130 keV en champ nul aux deux températures. Si nous acceptons les valeurs des temps de relaxation déduites des mesures avec champs polarisants, nous pouvons extraire de l'atténuation (formule 69) la valeur moyenne de ce champ :  $(H_{\text{int}})_{H_{\text{ext}}=0}$  (tableau IV)

$T(^{\circ}\text{K})$	$\mathcal{G}$	$\Lambda_2^{\text{exp}}$	$G_2^{(\infty)}$	$(H_{\text{int}})_{H_{\text{ext}}=0} \text{ (kOe)}$
300	$0,346 \pm 0,012$	$0,207 \pm 0,004$	$0,84 \pm 0,02$	$188 \pm 17$
77	$0,218 \pm 0,018$	$0,135 \pm 0,007$	$0,55 \pm 0,03$	$625 \pm 120$ $- 90$

TABLEAU VI

Les moments magnétiques correspondants obtenus ici, sont :

$$\begin{aligned} M_{Tm}(300^\circ K) &= \begin{pmatrix} 0,181 & \pm 0,026 \\ 0,60 & \pm 0,15 \end{pmatrix} \mu_B \\ M_{Tm}(77^\circ K) &= \begin{pmatrix} 0,181 & \pm 0,026 \\ 0,60 & \pm 0,12 \end{pmatrix} \mu_B \end{aligned}$$

Pour donner une idée de la sensibilité de cette analyse, l'atténuation calculée produite par un champ moyen de  $900 \pm 90$  kOe et un temps de relaxation de  $3,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-12}$  sec. est égale à :

$$G_2^{cal}(\omega) = 0,475 \pm 0,028$$

Si nous faisons ce calcul avec les deux valeurs discrètes obtenues par R. L. Cohen soit, 570 kOe et 1240 kOe, la moyenne arithmétique obtenue est : 0,478. Les effets de non linéarité de  $G_2(\omega)$  en fonction du champ sont négligeables. Ceci nous assure que les valeurs extraites sont bien des valeurs moyennes de champs.

#### 4/ Analyse des résultats

Nous avons rassemblé l'ensemble de nos résultats dans le tableau VII.

$H_{ext}$		300°K	77°K	Remarques
$H_{ext} \neq 0$	$\tau_c (10^{-12} s)$	$0,98 \pm 0,14$	$3,7 \pm 0,3$	$\left. \begin{aligned} &\text{Théorie d'Abragam et Pound (A.P.)} \\ &\text{à } 300^\circ K \text{ valeur de l'ion libre acceptée} \\ &\text{avec } \langle r^{-3} \rangle_{4f} = 12,5 \pm 0,7 \text{ u. a.} \\ &\text{à } 77^\circ K \text{ valeur déduite de } H_{ech}(300^\circ K) \times 1,38 \\ &H_{int} = (1,04 \pm 0,06) M_{Tm} \end{aligned} \right\}$
	$H_{int} (kOe)$	$205 \pm 13$	$548 \pm 37$ $- 26$	
	$(\beta - 1)$	$4,45 \pm 0,25$	$8,6 \pm 1,4$ $- 1,2$	
	$H_{ech} (kOe)$	$162 \pm 15$	$224 \pm 21$	
	$M_{Tm} (\mu_B)$	$0,197 \pm 0,024$	$0,53 \pm 0,07$ $- 0,05$	
$H_{ext} = 0$	$(H_{int})_{H_{ext}=0} (kOe)$	$188 \pm 17$	$625 \pm 120$ $- 90$	Valeurs de $\tau$ ci-dessus, acceptées + théorie A.P. <sup>c</sup>
	$M_{Tm} (\mu_B)$	$0,181 \pm 0,026$	$0,60 \pm 0,15$ $- 0,12$	$(H_{int})_{H_{ext}=0} = (1,04 \pm 0,06) M_{Tm}$

TABLEAU VII - Nos résultats, obtenus dans Yb.I.G.

Les champs internes obtenus ici, aux deux températures sont en très bon accord avec ceux de S. Koicki et al. dans Lu.I.G. mais à 77°K, inférieurs à la valeur moyenne des deux sites mesurée par R. L. Cohen dans Tm.I.G.

Nous remarquons aussi que la mesure à basse température sans champ extérieur appliqué n'exclut pas la possibilité d'une anisotropie magnétique du thulium. Les valeurs des moments magnétiques ioniques déduites directement des champs internes subissent les mêmes remarques :

- à 300°K on peut accepter la moyenne des deux types d'expériences soit,  $M_{Tm}^{Yb.I.G.}(300^\circ K) = \begin{pmatrix} 0,19 & \pm 0,02 \\ 0,60 & \pm 0,15 \end{pmatrix} \mu_B$ . Cette valeur est dans la limite des erreurs, comparables à celles obtenues par mesures de magnétisation ou de diffraction neutronique.
- à 77°K, notre mesure avec champ extérieur, la plus précise :  $M_{Tm}^{Yb.I.G.}(77^\circ K) = \begin{pmatrix} 0,53 & \pm 0,07 \\ 0,60 & \pm 0,12 \end{pmatrix} \mu_B$  est bien inférieure à celles de S. Geller et al. et R. Pauthenet dont nous acceptons la moyenne :  $M_{Tm}^{Tm.I.G.}(77^\circ K) = \begin{pmatrix} 0,92 & \pm 0,03 \\ 0,60 & \pm 0,12 \end{pmatrix} \mu_B$ .

Notre valeur de champ d'échange à 300°K est en bon accord également dans la limite des erreurs avec celles mesurées dans Tm.I.G. ou Lu.I.G. Notons cependant qu'elle est obtenue en faisant l'hypothèse du comportement en ion libre du thulium à la température ambiante. Or, aux corrections de champs extérieurs, qui sont ici négligeables, la quantité atteinte expérimentalement est proportionnelle au produit  $(\beta-1)H_{ech}$ , (ou  $\chi H_{ech}$  puisque  $(\beta-1)$  est proportionnel à  $\chi$ , cf. chap. II, formules 39 et 41). La prise en considération des effets du potentiel cristallin à la température ambiante aurait pour influence de diminuer la susceptibilité, d'augmenter d'autant notre valeur du champ d'échange, donc de réduire encore l'écart entre celle-ci et celles mesurées dans Tm.I.G. Evidemment, cela n'affecte pas les valeurs de champs internes ou de moments magnétiques. De la relation  $M_{Tm} = \chi_{Tm} H_{ech}$ , le champ d'échange devant être identique dans Yb.I.G. et Tm.I.G., nous avons :

$$\left[ \frac{\chi_{Tm}^{Yb.I.G.}}{\chi_{Tm}^{Tm.I.G.}} \right]_{77^{\circ}K} = \left[ \frac{M_{Tm}^{Yb.I.G.}}{M_{Tm}^{Tm.I.G.}} \right]_{77^{\circ}K}$$

soit expérimentalement :

$$\left[ \frac{\chi_{Tm}^{Yb.I.G.}}{\chi_{Tm}^{Tm.I.G.}} \right]_{77^{\circ}K}^{exp} = 0,57 \begin{matrix} + 0,04 \\ - 0,07 \end{matrix}$$

Nous avons calculé ce rapport à l'aide de l'expression de la susceptibilité donnée par M. Schieber et al. <sup>(41)</sup>. Cette grandeur est une fonction de la température et des énergies des états électroniques. En admettant dans Tm.I.G. la valeur  $E_1 = 150^{\circ}K$  (cf. fig. 14) et en faisant l'hypothèse d'une structure cristalline de même symétrie autour du thulium dans Yb.I.G. et Tm.I.G., le rapport expérimental nous permet de fixer l'échelle d'énergie. Nous obtenons ainsi dans Yb.I.G. :

$$E_1 = (350 \pm 60)^{\circ}K$$

soit une valeur deux fois supérieure à celle déterminée dans Tm.I.G. Les distances terre rare-oxygène identiques dans ces deux grenats ( $Tm^{3+} - O^{2-} = 2,42 \text{ \AA}$  et  $2,34 \text{ \AA}$  dans Tm.I.G. et  $Yb^{3+} - O^{2-} = 2,41 \text{ \AA}$  et  $2,33 \text{ \AA}$  dans Yb.I.G.) <sup>(35)</sup> ne peuvent être la cause de ce facteur 2 dans l'effet du potentiel cristallin. Qualitativement, en admettant une distorsion locale du réseau à l'endroit du  $Tm^{3+}$  dans notre grenat, on pourrait justifier ce comportement moins magnétique.

A la température ambiante, le rapport calculé des susceptibilités devient alors  $0,89 \pm 0,03$ . En excluant les deux valeurs extrêmes nous acceptons la moyenne :  $M_{Tm}^{Tm.I.G.}(300^{\circ}K)$   $\approx (0,25 \pm 0,02) \mu_B$  (tableau IV), et en déduisons :

$$\left[ \frac{\chi_{Tm}^{Yb.I.G.}}{\chi_{Tm}^{Tm.I.G.}} \right]_{300^{\circ}K}^{exp} = 0,76 \pm 0,14$$

Ici l'accord est plus indicatif que significatif étant données les marges d'erreurs et la dispersion des valeurs dans Tm.I.G.

Le rapport des temps de relaxation aux deux températures est :

$$\frac{\tau_c(300^{\circ}K)}{\tau_c(77^{\circ}K)} = 0,27 \pm 0,04$$

alors que le rapport inverse des températures vaut 0,255. Le phénomène de relaxation électronique est principalement dû à un processus direct.

La différence des temps de relaxation dans Lu.I.G. et Yb.I.G. indiquerait également une différence de structure autour du site de thulium dans ces deux grenats, ce qui n'est pas contredit par les valeurs respectives des champs internes.

## VII. CONCLUSIONS.

La méthode des corrélations angulaires perturbées permet d'atteindre la susceptibilité d'un ion magnétique, en concentration même très diluée dans une matrice. Nos résultats à la température de l'azote liquide semblent indiquer une différence de microstructure autour de l'ion thulium dans un grenat selon la nature des ions terre rare voisins. Il serait intéressant de compléter ces expériences par des mesures identiques dans Tm.I.G.

Enfin, soulignons une fois encore, que l'ensemble des méthodes expérimentales : effet Mössbauer, mesure d'aimantation et de susceptibilité et corrélations angulaires perturbées, complémentaires lorsqu'elles ne sont pas équivalentes, permettent une analyse fructueuse de la structure cristalline et magnétique des solides.

## CONCLUSION

Nous rappelons brièvement les principaux résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse.

Dans Yb-Ag, nous avons, à la température ambiante :

- dans la source alliée :

$$\begin{aligned} V_{zz} &= 2 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2 \\ \tau_c &= (1 \pm 0,3) \cdot 10^{-13} \text{ s} \end{aligned}$$

- dans la source implantée :

$$\tau_c = (8 \pm 2) \cdot 10^{-13} \text{ s}$$

- et dans la solution liquide :

$$\tau_c = (3 \pm 2) \cdot 10^{-13} \text{ s.}$$

La présence d'un gradient de champ électrique dans l'alliage traduit la formation d'un composé stable non cubique, Yb-Ag<sub>n</sub> (n = 5) dans lequel le thulium serait divalent.

Dans la source implantée, la valeur du temps de relaxation et la non-observation d'interaction quadrupolaire électrique statique indique une différence de la microstructure du solide autour de l'ion thulium dans cet échantillon et l'échantillon allié.

Il faut noter l'influence sur la nature et l'intensité des interactions hyperfines du mode de fabrication et des traitements de l'échantillon.

Dans le grenat fer-Ytterbium, l'ion thulium occupe un site bien défini dans une structure ferrimagnétique.

Nos résultats expérimentaux :

- à 300°K :

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} &= 206 \pm 13 \text{ kOe} & \tau_c &= (9,8 \pm 1,4) \cdot 10^{-13} \text{ sec.} \end{aligned}$$

- et à 77°K :

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} &= 550 \pm 0,070 \text{ kOe} & \tau_c &= (3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} \text{ s.} \end{aligned}$$

confirment les résultats obtenus par S. Koicki et al. dans Lu. I. G., mais révèlent un comportement différent de celui observé par diverses méthodes dans Tm. I. G. Il semble que la nature des ions terre-rare voisins aient une grande influence sur les niveaux électroniques du thulium.



# BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. BLEANEY  
Hyperfine Structure, (Academic Press, New York, 1967)
- (2) C. GUNTHER, I. LINDGREN  
Perturbed angular correlations (North-Holland Publ., Amsterdam, 1964)
- (3) R. E. WATSON, A. J. FREEMAN  
Hyperfine structure (Academic Press, New York, 1967)
- (4) D. A. SHIRLEY, G. A. WESTENBARGER  
Phys. Rev., A 138, (1965), 170
- (5) P. E. SEIDEN  
Phys. Rev., A 133, (1964), 728
- (6) A. ABRAGAM, B. BLEANEY  
Electron paramagnetic resonance of transition ions  
(Clarendon Press, Oxford, 1970)
- (7) E. KARLSSON, E. MATTHIAS, K. SIEGBAHN  
Perturbed angular correlations (North-Holland Publ., Amsterdam, 1964)
- (8) A. ABRAGAM, R. V. POUND  
Phys. Rev., 92, (1953), 943
- (9) A. J. FREEMAN, R. E. WATSON  
Phys. Rev., 127, (1962), 2058
- (10) R. L. COHEN  
Phys. Rev., A 134, (1964), 94
- (11) I. LINDGREN  
Perturbed angular correlations (North-Holland Publ., Amsterdam, 1964)
- (12) A. J. BECKER, R. M. STEFFEN  
Bull. Amer. Phys. Soc., 12, (1967), 715
- (13) E. N. KAUFMANN, J. D. BOWMAN, S. K. BHATTACHERJEE  
Nucl. Phys., A 119, (1968), 417
- (14) C. GUNTHER, H. HUBEL, A. KLUGE, K. KRIEN, H. TOSCHINSKI  
Nucl. Phys., A 123, (1969), 386
- (15) S. KOICKI, A. KOICKI, G. T. WOOD, M. E. CASPARI  
Phys. Rev., 143, (1966), 148
- (16) J. D. BOWMAN, J. de BOER, F. BOEHM  
Nucl. Phys., 61, (1965), 682
- (17) V. M. KEL'MAN et al.  
Soviet Phys. J. E. T. P., 10, (1960), 456
- (18) E. BODENSTEDT, H. J. KORNER, C. GUNTHER, J. RADELOFF  
Nucl. Phys., 22, (1961), 145
- (19) M. FORKER, H. F. WAGNER, G. SCHMIDT  
Nucl. Phys., A 138, (1969), 97

- (20) M. FORKER, H. F. WAGNER, E. BODENSTEDT  
Nucl. Phys., A 138, (1969), 644  
Nucl. Phys., A 138, (1969), 13
- (21) H. BERNAS, J. FLOUQUET, I. WILLIAMS  
Phys. Lett., A 31, (1970), 229
- (22) J. PIERRE, R. PAUTHENET  
C. R. A. S., 260, (1965), 2739
- (23) K. A. GSCHNEIDNER Jr., O. D. McMASTERS, D. G. ALEXANDER, R. F. VENTEICHER  
Trans. A. I. M. E., (à paraître)  
O. D. McMASTERS, K. A. GSCHNEIDNER Jr., R. F. VENTEICHER  
Acta Cryst., (à paraître)
- (24) H. RAVN, F. ABILDSKOV, H. K. JOHANSEN, B. I. DEUTCH  
(à paraître)
- (25) B. DEUTCH, H. RAVN  
Communication privée
- (26) A. J. BECKER, R. STEFFEN  
Bull. Amer. Phys. Soc., 15, (1970), 101
- (27) F. T. PARKER, J. C. WALKER  
International conference on hyperfine interaction detected by nuclear radiation  
Rehovoth-Jerusalem, (Israel), Septembre 1970
- (28) F. BERTAUT, F. FORRAT  
C. R. A. S., 242, (1956), 382
- (29) R. PAUTHENET  
Annales de Phys., 3, (1958), 424
- (30) G. PIRCHER  
Ferrites et grenats. Phénomènes non linéaires  
(Dunod, Paris, 1969)
- (31) M. A. GILLES, S. GELLER  
Phys. Rev., 110, (1958), 73
- (32) W. LOW, E. L. OFFENBACHER  
Solid state physics, 17, (1965), 185  
(Academic Press, New York, 1965)
- (33) S. GELLER, J. P. REMEIK, R. C. SHERWOOD, H. J. WILLIAMS, G. P. ESPINOSA  
Phys. Rev., A 137, (1965), 1034
- (34) J. PEREL, M. SCHIEBER  
Japan J. Appl. Phys., 1, (1962), 243
- (35) F. TCHEOU, H. FUESS, E. F. BERTAUT  
Solid State Comm., 8, (1970), 1745
- (36) R. Z. LEVITIN, B. K. PONOMAREV, Yu. F. POPOV  
Soviet Phys. J. E. T. P., 32, (1971), 1056
- (37) M. E. CASPARI, A. KOICKI, S. KOICKI, G. T. WOOD  
Phys. Lett., 11, (1964), 195
- (38) R. L. COHEN  
Phys. Lett., 5, (1963), 177

- (39) S. OFER, I. NOWIK, S.G. COHEN  
Chemical applications of Mössbauer effect, (p. 427)  
(Academic Press, New York, 1968)
- (40) K. R. LEA, M. J. M. LEASK, W. P. WOLF  
J. Phys. Chem. Solids, 23, (1962), 1381
- (41) M. M. SCHIEBER, C. C. LIN, J. H. VAN VLECK  
J. Phys. Chem. Solids, 27, (1966), 1041
- (42) D. SPANJAARD  
Thèse Doct. ès-Sciences Phys., Univ. Orsay-Paris Sud, (1971)

## TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u> . . . . .	p.	1
<u>CHAPITRE I - Origine des champs magnétiques hyperfins</u> . . . . .	p.	2
1. Introduction . . . . .	p.	2
2. Expression de la composante orbitale . . . . .	p.	2
3. Expression de la composante spinorielle . . . . .	p.	4
4. Conclusions et remarques . . . . .	p.	7
<u>CHAPITRE II - Champ magnétique hyperfin dans un solide</u> . . . . .	p.	9
1. Introduction . . . . .	p.	9
2. Champ statique . . . . .	p.	9
3. Champ fluctuant . . . . .	p.	15
4. Conclusions . . . . .	p.	16
<u>CHAPITRE III - Corrélations angulaires perturbées du <math>^{169}\text{Tm}</math> dans</u> <u><math>^{169}\text{Tm}</math> dans des composés Yb-Ag</u> . . . . .	p.	17
1. Introduction . . . . .	p.	17
2. Méthodes de mesures . . . . .	p.	17
3. Propriétés de l'ion $\text{Tm}^{3+}$ . . . . .	p.	22
4. Techniques expérimentales . . . . .	p.	23
5. Résultats . . . . .	p.	25
6. Discussion . . . . .	p.	29
7. Conclusion . . . . .	p.	32
<u>CHAPITRE IV - Corrélations angulaires perturbées du <math>^{169}\text{Tm}</math> dans</u> <u>un grenat d'ytterbium</u> . . . . .	p.	33
1. Introduction . . . . .	p.	33
2. Généralités sur les propriétés magnétiques des grenats de terres rares . . . . .	p.	33
3. Objet de l'étude . . . . .	p.	35
4. Expérience . . . . .	p.	37
5. Méthodes d'analyse . . . . .	p.	37
6. Résultats . . . . .	p.	40
<u>CONCLUSION</u> . . . . .	p.	47
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> . . . . .	p.	48

